

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-125272  
(P2001-125272A)

(43)公開日 平成13年 5月11日 (2001.5.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 222/06		C 0 8 F 222/06	4 J 0 0 2
222/12		222/12	4 J 1 0 0
222/40		222/40	
232/04		232/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 60 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-307317

(22)出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

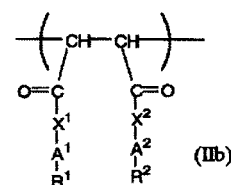
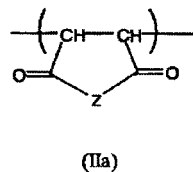
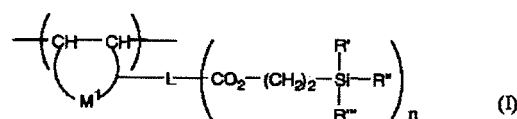
(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】高感度及び高解像力で、矩形形状を有するフォトレジストを与え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少なく、更に酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写時に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を得る。

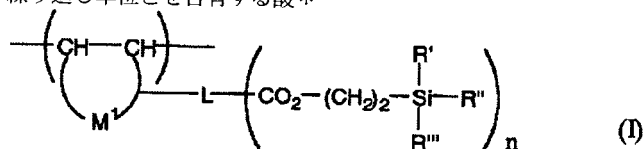
【解決手段】式(I)の繰り返し単位 (M<sup>1</sup>は脂環式構造を形成するための原子団、nは1又は2、Lは単結合又はn+1価の連結基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシリルオキシ基) と、式 (IIa) 及び/又は (IIb) の繰り返し単位 {Zは-O-又は-N(R<sup>1</sup>)-、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は-O-、-S-、-NH-又は-NHSO<sub>2</sub>-、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は単結合または2価の連結基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR<sup>3</sup>、-CO-NH-R<sup>3</sup>、アルキル基、アルコキシ基又は環状炭化水素基} を含有する酸分解性ポリマーを用いるポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

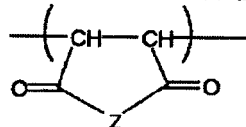
【請求項1】 少なくとも下記一般式（I）で表される繰り返し単位と、下記一般式（IIa）及び（IIb）で表される少なくともいずれかの繰り返し単位とを含有する酸\*



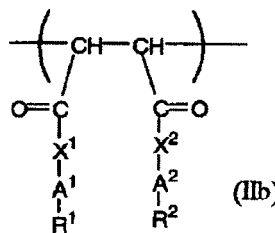
式（I）中、 $\text{M}^1$ は結合した2つの炭素原子（C—C）を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $n$ は1又は2を示す。 $\text{L}$ は一方が環を形成する炭素原子に連結する、単結合または $n+1$ 価の連結基を表す。 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$ はそれぞれ独立※

10※に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

## 【化2】



(IIa)

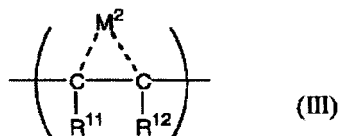


(IIb)

式（IIa）及び（IIb）中、 $\text{Z}$ は酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^3)-$ を表す。 $\text{R}^3$ は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ を表す。 $\text{R}^4$ はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-\text{NH}-$ または $-\text{NHSO}_2-$ を表す。 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ はそれぞれ独立に単結合または2価の連結基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6$ 、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基または置換されていても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。 $\text{R}^5$ は置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。 $\text{R}^6$ は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【請求項2】 酸分解性ポリマーが、さらに下記一般式（III）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化3】



式（III）中、 $\text{M}^2$ は結合した2つの炭素原子（C—C）を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、

30

40

水素原子、シアノ基、ハロゲン原子または置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【請求項3】（A）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、（B）請求項1または2記載の酸分解性ポリマー、（C）上記（A）および（B）を溶解する少なくとも1種類の溶剤、（D）有機塩基性化合物及び（E）フッ素系、シリコン系およびノニオン系から選択される少なくとも1つの界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 上記（A）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性光線または放射線の照射により発生する酸が下記（A1）～（A3）のグループから選ばれる一つの構造であることを特徴とする請求項3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

（A1）  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

（A2）  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ （ここで $n$ は1～9の整数を表す）

（A3）  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$ （ここで $m$ は1～5の整数を表す）

【請求項5】 上記（C）の溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセート類および乳酸アルキル類のそれぞれ1種以上の溶剤を選択して混合されたものであることを特徴とする請求項3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に關す

る。

【0002】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトリソグを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトリソグには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトリソグの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトリソグには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトリソグが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトリソグの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J. C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116 (1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトリソグが現行プロセスの主流となっている。

【0004】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、さらに高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかにないために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。

【0005】さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さとの比を大きくすることができなくなった。

【0006】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981)[Solid State Technology, 74 (1981)]に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦

化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO<sub>2</sub>RIE(リアクティブイオンエッチング)によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0007】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0008】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトリソグ、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0009】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマーレーザー光、ArFエキシマーレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。このような短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマーレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、*t*-ブチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。ArFエキシマーレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有ポリマーは、例えば特開平8-160623号、特開平10-324748号、特開平11-60733号、特開平11-60734号に開示されている。

【0010】しかしこれらのレジストは、現像液への濡れ性の低下により現像欠陥が発生しやすいという問題点を有する。さらに、パターンが矩形形状にならず、次の酸素プラズマ工程において下層へのパターン転写時に寸法

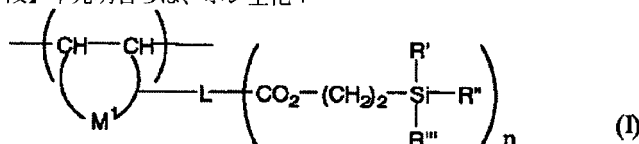
シフトが大きくなるという問題点を有していた。

【0011】

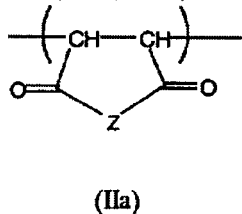
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、 $0.15\mu$ 以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するフォトレジストを与えるポジ型レジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。本発明のさらなる他の目的は酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化\*



【0015】式(I)中、 $\text{M}^1$ は結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $n$ は1又は2を示す。 $\text{L}$ は一方が環を形成する炭素原子に連結する、単結合または $n+1$ 個の連結基を表す。 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$ は※



【0017】式(IIa)及び(IIb)中、 $\text{Z}$ は酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^3)-$ を表す。 $\text{R}^3$ は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ を表す。 $\text{R}^4$ はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-\text{NH}-$ または $-\text{NHSO}_2-$ を表す。 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ はそれぞれ独立に単結合または2個の連結基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6$ 、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基または置換されていても良い環状炭化水素基(環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い)を表す。 $\text{R}^5$ は置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良い環状炭化水素基(環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い)を表す。 $\text{R}^6$ は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【0018】(2)酸分解性ポリマーが、さらに下記一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することを特

(4)

特開2001-125272

6

\* 学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。即ち、上記目的は、下記酸分解性樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより達成される。

【0013】(1)少なくとも下記一般式(I)で表される繰り返し単位と、下記一般式(IIa)及び(IIb)で表される少なくともいずれかの繰り返し単位とを含有する酸分解性ポリマーを用いることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

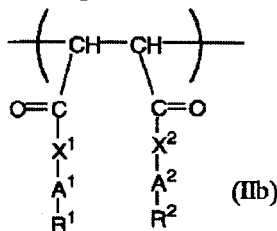
【0014】

【化4】

20※それぞれ独立に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

【0016】

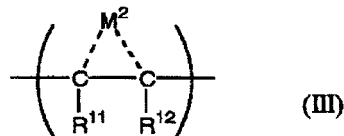
【化5】



徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】

【化6】



【0020】式(III)中、 $\text{M}^2$ は結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子または置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【0021】(3)(A)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B)上記(1)又は

(2)記載の酸分解性ポリマー、(C)上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種類の溶剤、(D)有機塩基性化合物及び(E)フッ素系、シリコン系および

50

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-125272

(P2001-125272A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 222/06		C 0 8 F 222/06	4 J 0 0 2
222/12		222/12	4 J 1 0 0
222/40		222/40	
232/04		232/04	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-307317

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

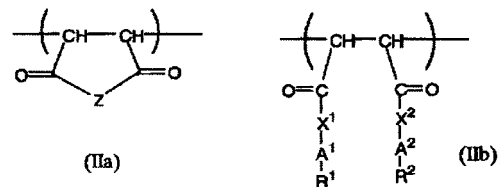
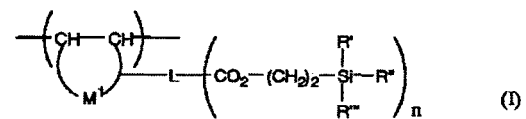
## (54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】高感度及び高解像力で、矩形形状を有するフォトレジストを与え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少なく、更に酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写時に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を得る。

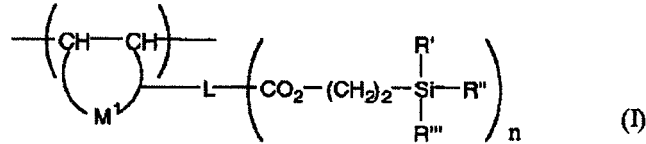
【解決手段】式(I)の繰り返し単位 {M<sup>1</sup>は脂環式構造を形成するための原子団、nは1又は2、Lは単結合又はn+1価の連結基、R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>1''</sup>はアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシリルオキシ基} と、式 (IIa) 及び/又は (IIb) の繰り返し単位 {Zは-O-又は-N(R<sup>1</sup>)-、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は-O-、-S-、-NH-又は-NHSO<sub>2</sub>-、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は単結合または2価の連結基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR<sup>5</sup>、-CO-NH-R<sup>5</sup>、アルキル基、アルコキシ基又は環状炭化水素基} を含有する酸分解性ポリマーを用いるポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化1】



## 【特許請求の範囲】

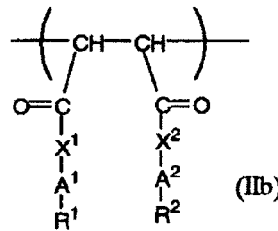
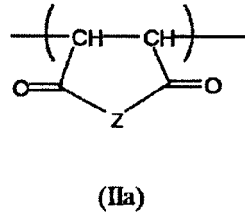
【請求項1】 少なくとも下記一般式（I）で表される繰り返し単位と、下記一般式（IIa）及び（IIb）で表される少なくともいずれかの繰り返し単位とを含有する酸\*



式（I）中、M'は結合した2つの炭素原子（C—C）を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。nは1又は2を示す。Lは一方が環を形成する炭素原子に連結する、単結合またはn+1価の連結基を表す。R'、R''、R'''はそれぞれ独立※

10※に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

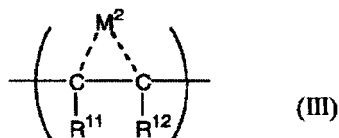
## 【化2】



式（IIa）及び（IIb）中、Zは酸素原子、—N（R<sup>3</sup>）—を表す。R<sup>3</sup>は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または—O—SO<sub>2</sub>—R<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、—NH—または—NHSO<sub>2</sub>—を表す。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に単結合または2価の連結基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、—COOH、—COOR<sup>5</sup>、—CO—NH—R<sup>6</sup>、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基または置換されていても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。R<sup>5</sup>は置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。R<sup>6</sup>は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【請求項2】 酸分解性ポリマーが、さらに下記一般式（III）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化3】



式（III）中、M<sup>2</sup>は結合した2つの炭素原子（C—C）を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に、

\* 分解性ポリマーを用いることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化1】

水素原子、シアノ基、ハロゲン原子または置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【請求項3】 （A）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、（B）請求項1または2記載の酸分解性ポリマー、（C）上記（A）および（B）を溶解する少なくとも1種類の溶剤、（D）有機塩基性化合物及び（E）フッ素系、シリコン系およびノニオン系から選択される少なくとも1つの界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 上記（A）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性光線または放射線の照射により発生する酸が下記（A1）～（A3）のグループから選ばれる一つの構造であることを特徴とする請求項3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

（A1） C F<sub>3</sub> S O<sub>3</sub> H

（A2） C F<sub>3</sub> (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> S O<sub>3</sub> H （ここでnは1～9の整数を表す）

（A3） C<sub>6</sub> F<sub>m</sub> H<sub>5-m</sub> S O<sub>3</sub> H （ここでmは1～5の整数を表す）

【請求項5】 上記（C）の溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセート類および乳酸アルキル類のそれぞれ1種以上の溶剤を選択して混合されたものであることを特徴とする請求項3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関す

る。

【0002】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J. C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116 (1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現行プロセスの主流となっている。

【0004】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、さらに高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかないうために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。

【0005】さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さや幅の比を大きくすることができなくなった。

【0006】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981)[Solid State Technology, 74(1981)]に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦

化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO<sub>2</sub>RIE(リアクティブイオンエッチング)によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0007】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0008】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトレジスト、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0009】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマーレーザー光、ArFエキシマーレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。この様な短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマーレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、*t*-ブチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。ArFエキシマーレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有ポリマーは、例えば特開平8-160623号、特開平10-324748号、特開平11-60733号、特開平11-60734号に開示されている。

【0010】しかしこれらのレジストは、現像液への濡れ性の低下により現像欠陥が発生しやすいという問題点を有する。さらに、パターンが矩形形状にならず、次の酸素プラズマ工程において下層へのパターン転写時に寸法

10

20

30

40

50

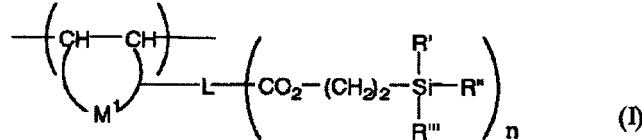
シフトが大きくなるという問題点を有していた。

#### 【0011】

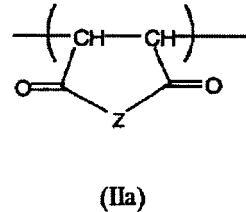
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、 $0.15\mu$ 以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するフォトレジストを与えるポジ型レジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。本発明のさらなる他の目的は酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化\*



【0015】式(I)中、 $M^1$ は結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $n$ は1又は2を示す。 $L$ は一方が環を形成する炭素原子に連結する、単結合または $n+1$ 個の連結基を表す。 $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ は※



【0017】式(IIa)及び(IIb)中、 $Z$ は酸素原子、 $-N(R^3)-$ を表す。 $R^3$ は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または $-O-SO_2-R^4$ を表す。 $R^4$ はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ または $-NHSO_2-$ を表す。 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立に単結合または2個の連結基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CO-NH-R^6$ 、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基または置換されていても良い環状炭化水素基(環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い)を表す。 $R^5$ は置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良い環状炭化水素基(環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い)を表す。 $R^6$ は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【0018】(2)酸分解性ポリマーが、さらに下記一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することを特

\*学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。即ち、上記目的は、下記酸分解性樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより達成される。

【0013】(1)少なくとも下記一般式(I)で表される繰り返し単位と、下記一般式(IIa)及び(IIb)で表される少なくともいずれかの繰り返し単位とを含有する酸分解性ポリマーを用いることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

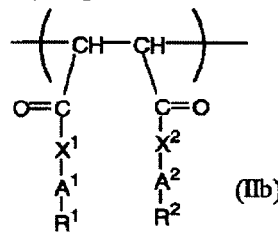
#### 【0014】

#### 【化4】

20※それぞれ独立に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

#### 【0016】

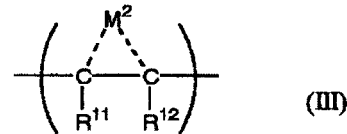
#### 【化5】



徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

#### 【0019】

#### 【化6】



【0020】式(III)中、 $M^2$ は結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子または置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【0021】(3)(A)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B)上記(1)又は

(2)記載の酸分解性ポリマー、(C)上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種類の溶剤、(D)有機塩基性化合物及び(E)フッ素系、シリコン系および



ノニオン系から選択される少なくとも1つの界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0022】(4) 上記(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性光線または放射線の照射により発生する酸が下記(A1)~(A3)のグループから選ばれる一つの構造であることを特徴とする上記

(3) 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(A1)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

(A2)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$  (ここでnは1~9の整数を表す)

(A3)  $\text{C}_6\text{F}_m\text{H}_{5-m}\text{SO}_3\text{H}$  (ここでmは1~5の整数を表す)

【0023】(5) 上記(C) の溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類および乳酸アルキル類のそれぞれ1種以上の溶剤を選択して混合されたものであることを特徴とする上記(3) 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、上記の通り、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、上記の通りの優れた性能を有するポジ型フォトレジスト組成物が得られるものであり、好ましくは、上記(3) に記載されるように、本発明の酸分解性ポリマー( (B) 成分) とともに、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤: (A) 成分)、上記(A) 成分及び(B) 成分を溶解する溶剤( (C) 成分)、有機塩基性成分( (D) 成分) 並びに界面活性剤( (E) 成分) を含有することが好ましい。以下、本発明に使用することのできる化合物について、順次詳細に説明する。

【0025】(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤) 本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0026】本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0027】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,0

55号、同4,069,056号、同Re27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第70,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0028】米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., PerkinI, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walke et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 1

8, 1799(1985), E. Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8), G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199,672号、同84,515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0029】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982), S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986), S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988), Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0030】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

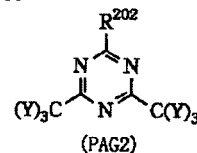
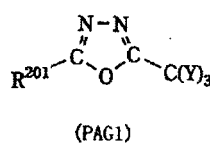
【0031】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0032】

【化7】

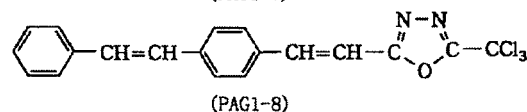
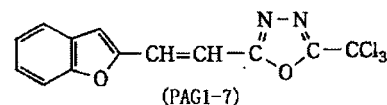
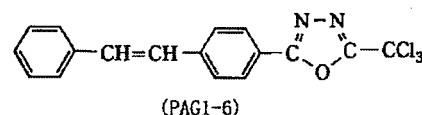
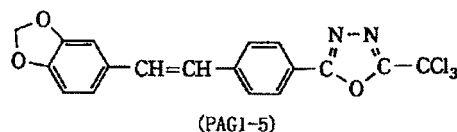
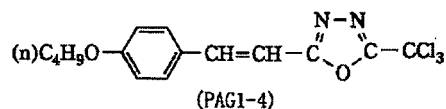
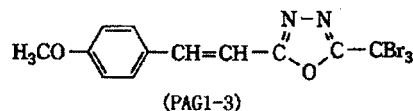
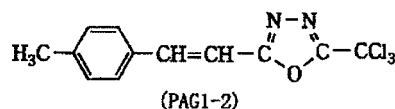
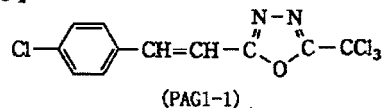
10



【0033】式中、 $R^{201}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$  を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

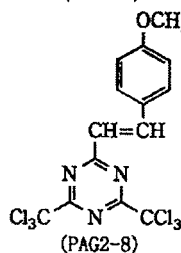
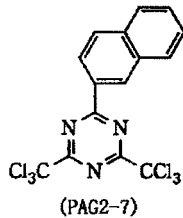
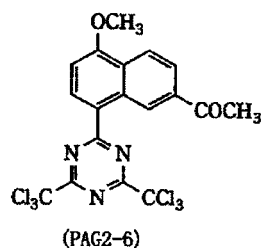
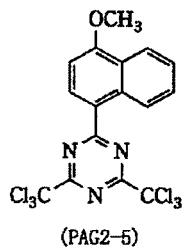
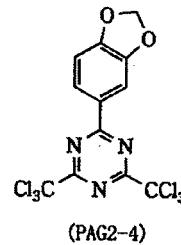
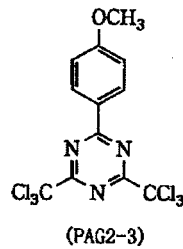
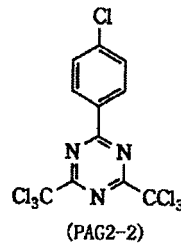
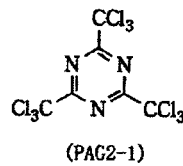
【0034】

【化8】



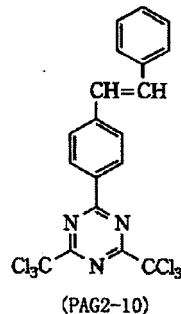
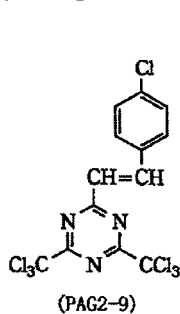
【0035】

【化9】



【0036】

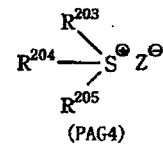
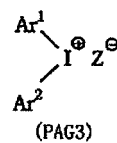
【化10】



【0037】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0038】

【化11】



【0039】ここで式  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0040】 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリーール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリーール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

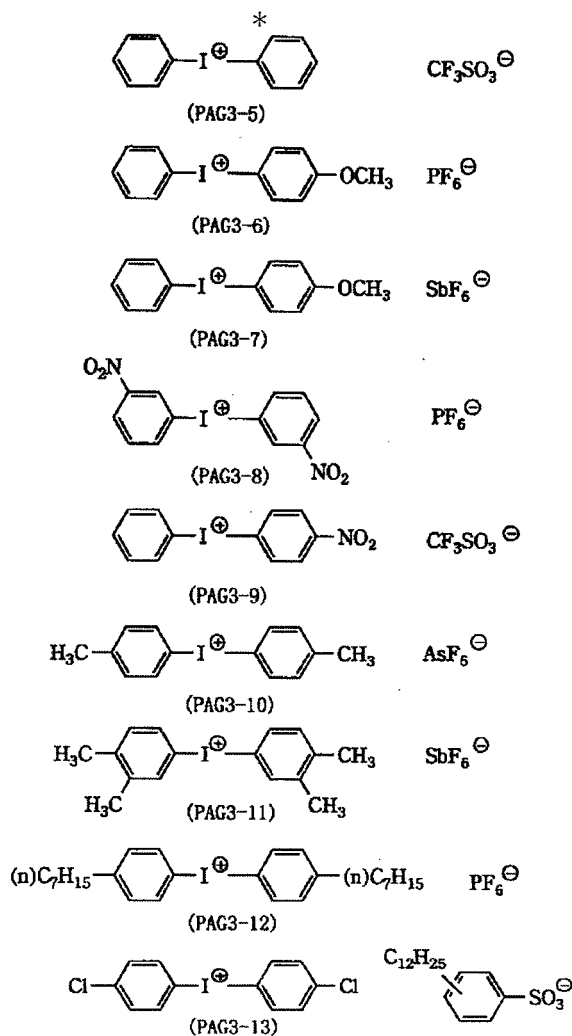
【0041】Z<sup>-</sup>は対アニオンを示し、例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0042】またR<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>のうちの2つおよびAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0043】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

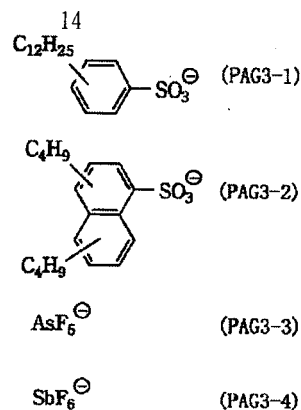
【0044】

【化12】



【0046】

【化14】

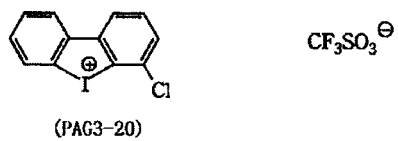
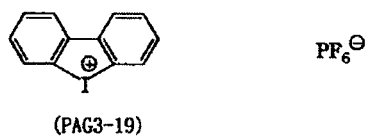
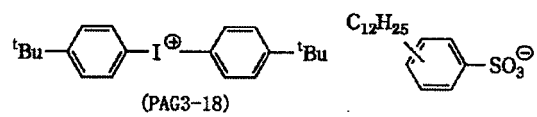
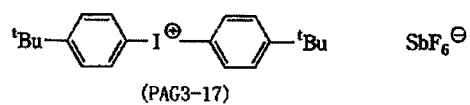
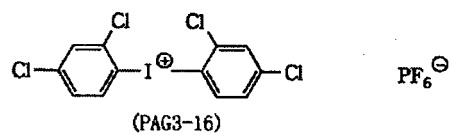
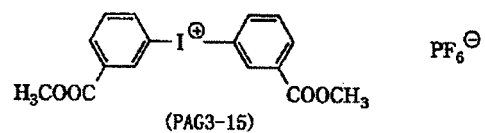
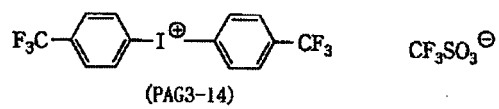


(9)

特開2001-125272

15

16

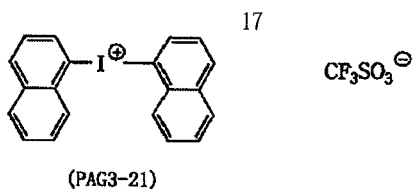


【0047】

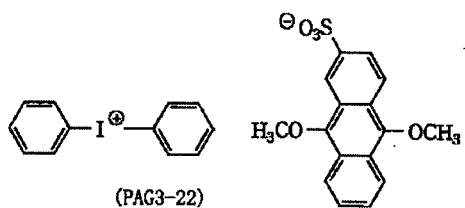
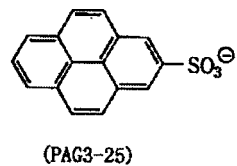
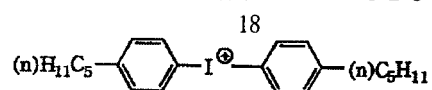
【化15】

(10)

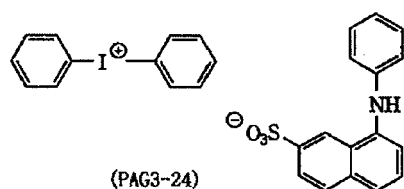
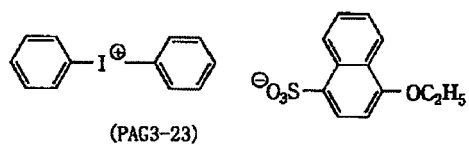
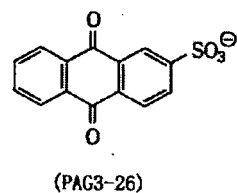
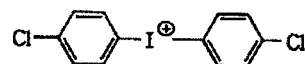
特開2001-125272



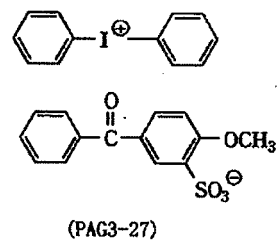
\*



10

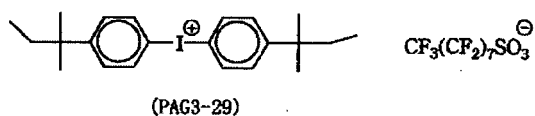
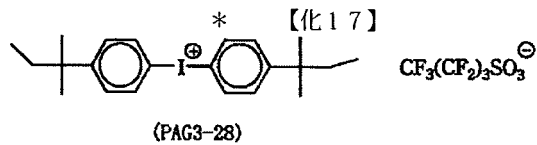


20



【0048】  
【化16】

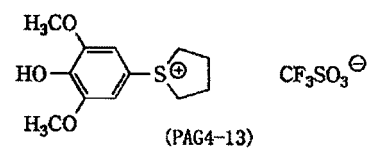
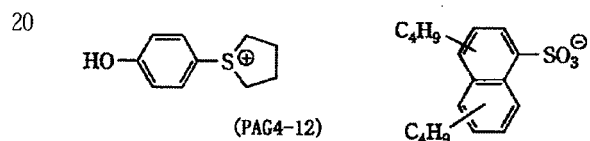
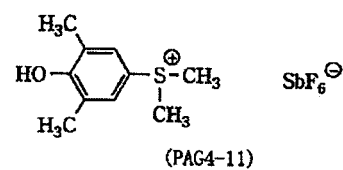
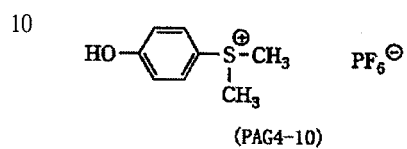
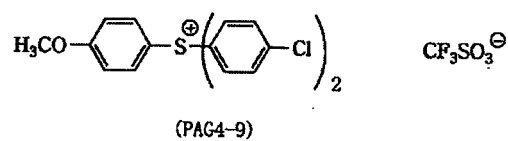
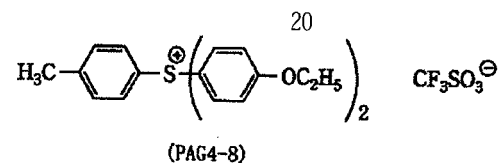
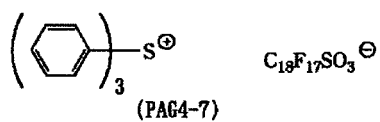
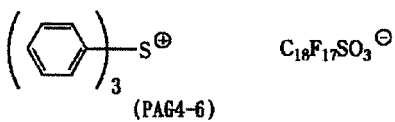
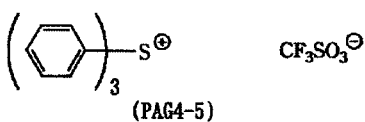
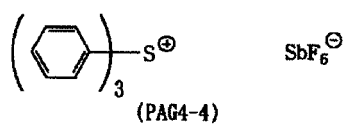
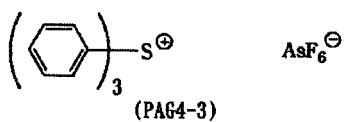
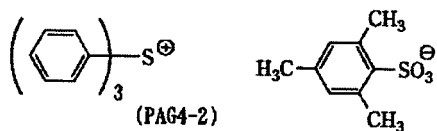
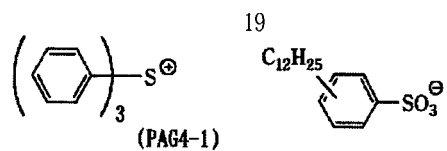
【0049】  
【化17】



【0050】  
【化18】

(11)

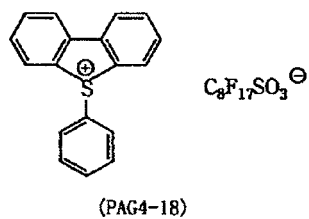
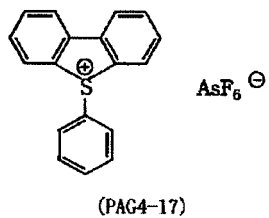
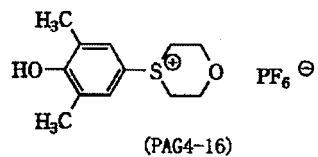
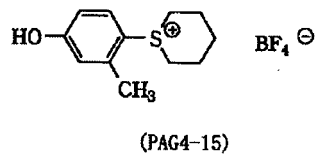
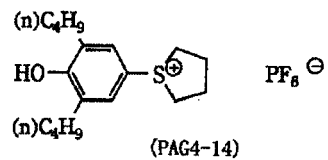
特開2001-125272



30 【0052】  
【化20】

【0051】  
【化19】

21

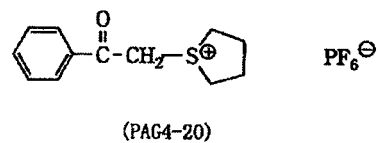
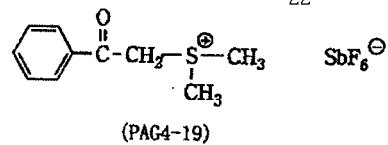


【0053】  
【化21】

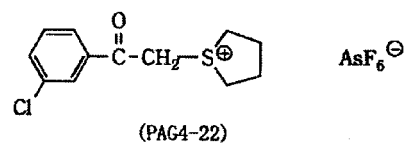
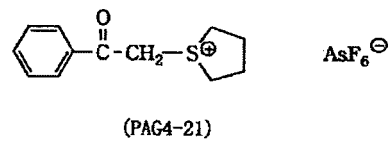
(12)

特開2001-125272

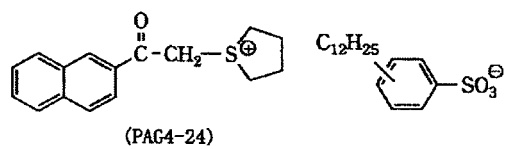
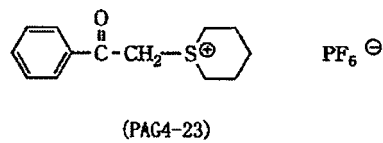
22



10



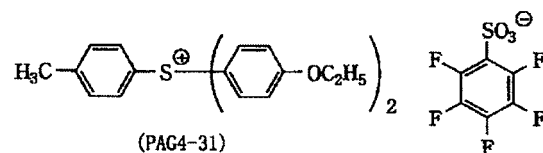
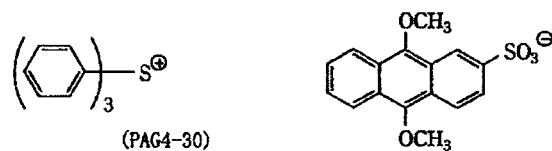
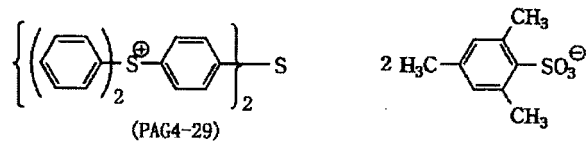
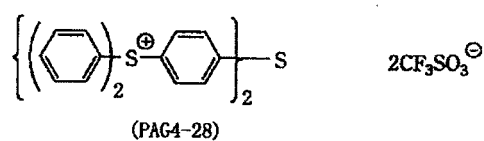
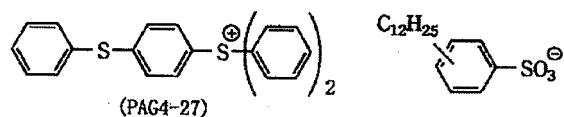
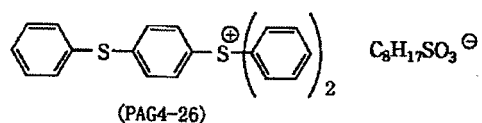
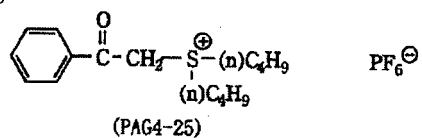
20



30 【0054】  
【化22】



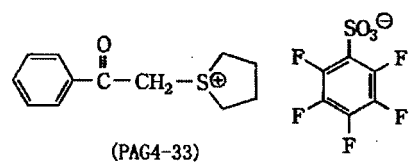
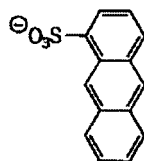
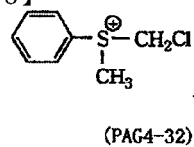
23



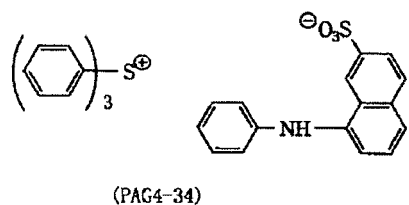
【0055】

【化24】

【化23】

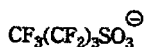
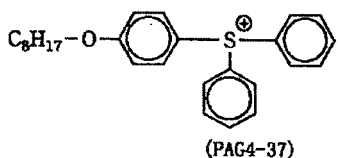
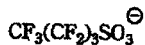
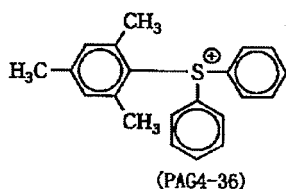
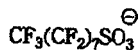
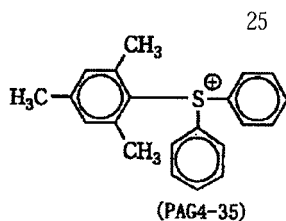


40



【0056】

50



10

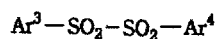
\*【0057】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc.Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0058】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

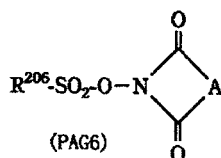
【0059】

【化25】

\*20



(PAG5)



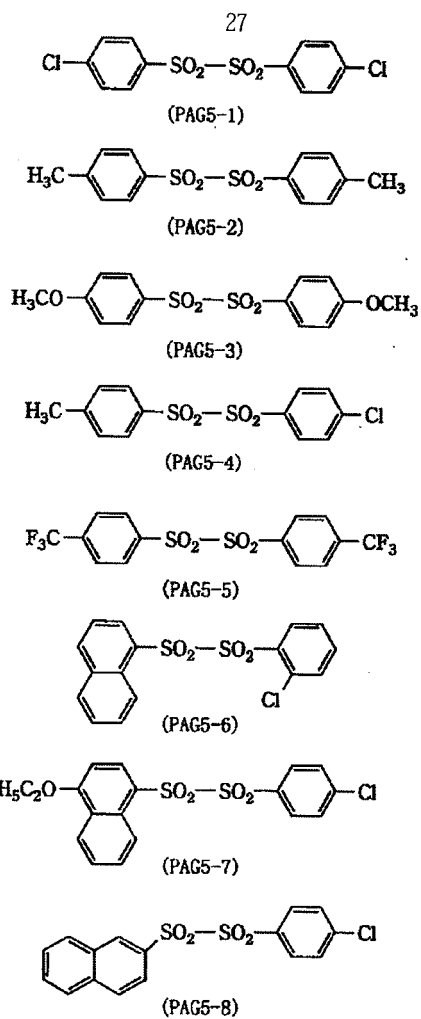
【0060】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

【化26】

(15)

特開 2001-125272

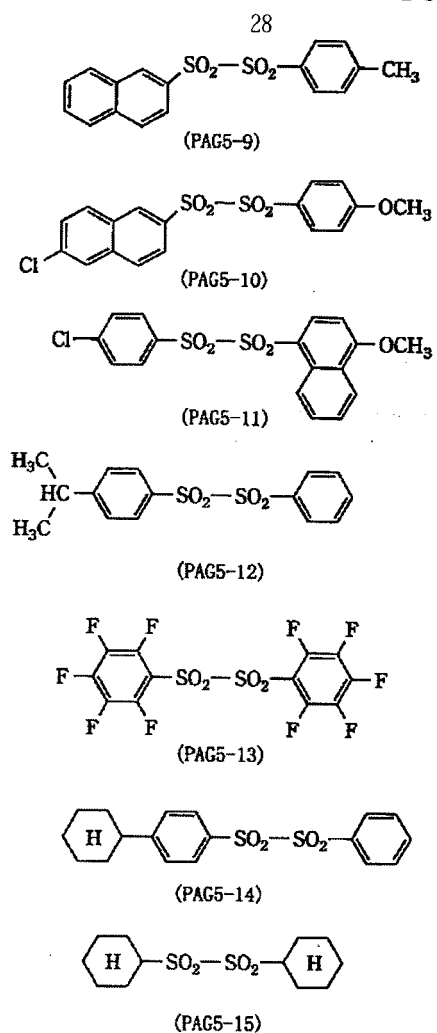


【0062】  
【化27】

10

20

30

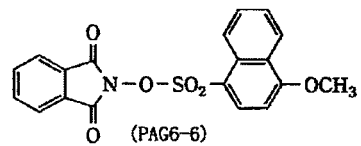
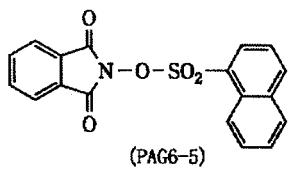
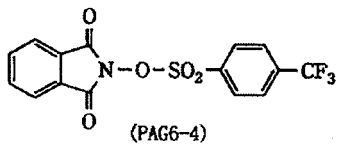
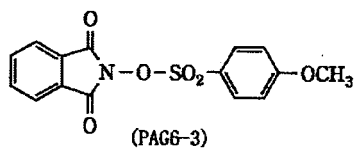
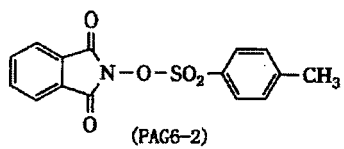
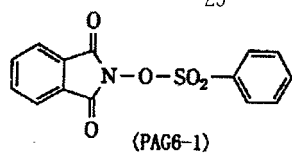


【0063】  
【化28】

(16)

特開2001-125272

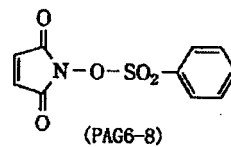
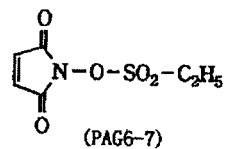
29



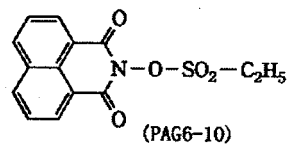
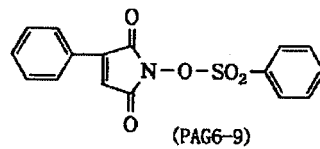
【0064】

【化29】

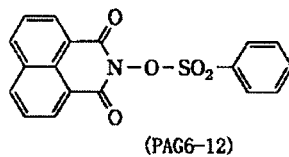
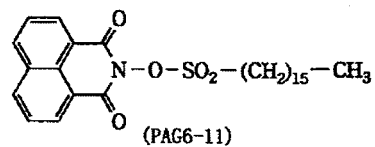
30



10



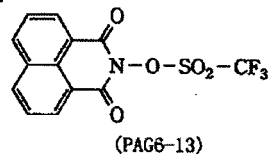
20



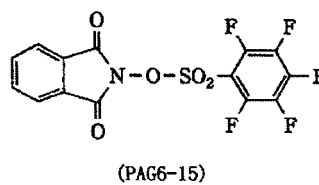
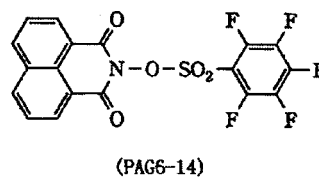
30

【0065】

【化30】



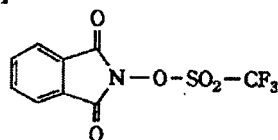
40



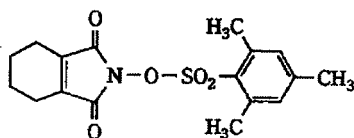
50

【0066】

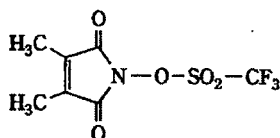
【化31】



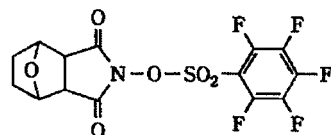
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

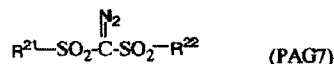
【0067】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0068】本発明においては、スルホン酸発生化合物として上記一般式（4）で示される化合物が特に好ましい。本発明において、上記スルホン酸発生化合物の組成物中の添加量としては、組成物の全固形分に対して、0.01～10重量%が好ましく、より好ましくは0.05～5重量%である。

【0069】（4）ジアゾスルホン誘導体化合物  
ジアゾスルホン誘導体化合物としては、下記一般式（PAG7）で示されるものが挙げられる。

【0070】

【化32】



【0071】ここで $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、それぞれ独立して、

(17)

特開2001-125272

32

置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。アルキル基としては、炭素数が1～20までの直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基もしくはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基としては、炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基が好ましい。

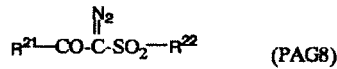
10 【0072】ここで置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アセチル基などが挙げられる。

【0073】ジアゾスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ビス（メチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（エチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1-メチルプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1-メチルブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ヘプチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（オクチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ノニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（デシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ドデシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ベンジルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-クロロベンジルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロベンジルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,5-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジフルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4,6-トリフルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-ニトロフェニルスルホニル）ジアゾメタン。

【0074】（5）ジアゾケツスルホン誘導体化合物  
ジアゾケツスルホン誘導体化合物としては、下記一般式（PAG8）で示されるものが挙げられる。

【0075】

【化33】



【0076】ここで $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ は、上記(PAG7)の $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ と同義である。ジアゾケトスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0077】メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、エチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、メチルスルホニル4-プロモベンゾイルジアゾメタン、エチルスルホニル4-プロモベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニル2-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-メトキシフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-メトキシフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-クロロベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-クロロフェニルジアゾメタン、トリルスルホニル3-クロロベンゾイルジアゾメタン、トリルスルホニル4-クロロフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-フルオロフェニルジアゾメタン、トリルスルホニル4-フルオロフェニルジアゾメタン。

【0078】本発明では、上記活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物((A)成分)において、活性光線または放射線の照射により発生する酸が上記(A1)~(A3)から選ばれる一つの構造であるものが、高感度である上に矩形なパターン形状を示すため、特に好ましい。

【0079】次に本発明の上記(1)または(2)記載の酸分解性ポリマー((B)成分)について説明する。

【0080】上記一般式(I)において、 $\text{M}^1$ は結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $n$ は1又は2を表す。 $L$ は一方が環を形成する炭素原子と結合する、単結合または $n+1$ 価の連結基を表す。 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$ はそれぞれ独立に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基を表す。

【0081】上記 $\text{M}^1$ の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していても良い脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも5~8員環の単環式、もしくは有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環構造を形成するための原子団が好ましい。有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すものが挙げられる。

【0082】

【化34】

(19)

特開2001-125272

35

36



(1)



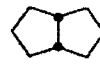
(2)



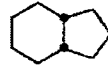
(3)



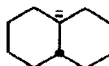
(4)



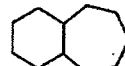
(5)



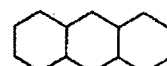
(6)



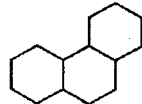
(7)



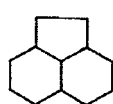
(8)



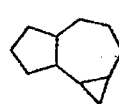
(9)



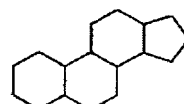
(10)



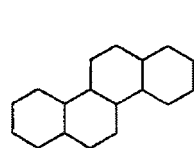
(11)



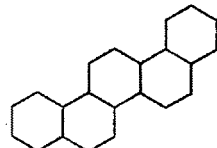
(12)



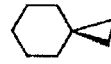
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



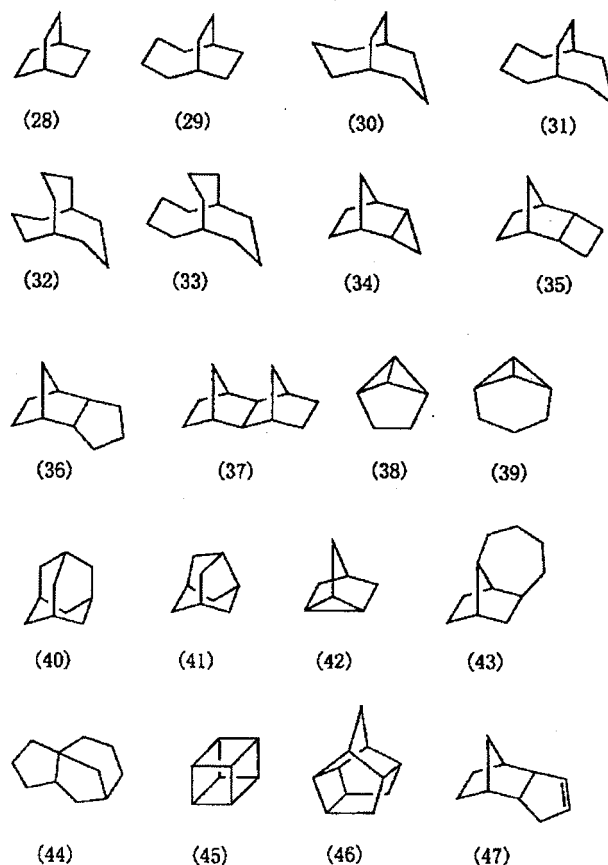
(26)



(27)

【0083】

【化35】



【0084】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していても良い。その様な置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ （このRはアルキル基、環状炭化水素基、または酸の作用により分解する基を示す）、 $-\text{CO}-\text{X}-\text{A}-\text{R}$ （ここでX、A、Rはそれぞれ式(IIb)の $\text{X}'$ 、 $\text{A}'$ 、 $\text{R}'$ と同じ）、または置換基を有していても良いアルキル基あるいは環状炭化水素基が挙げられる。

【0085】上記Lにおける2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりの群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0086】上記 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル

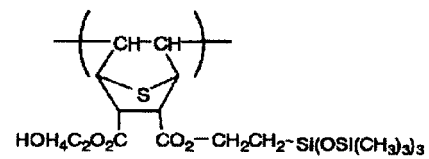
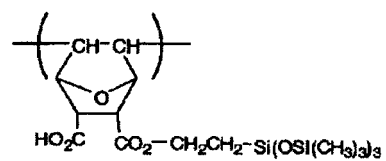
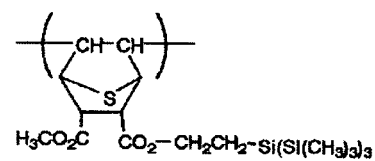
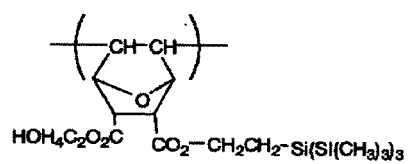
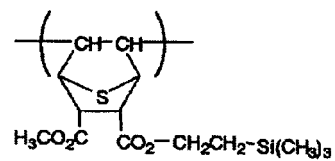
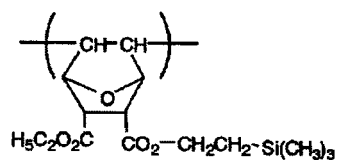
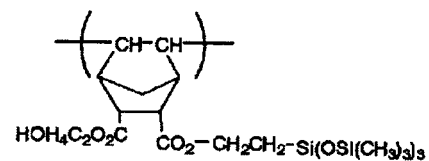
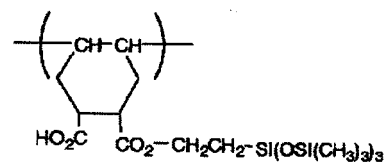
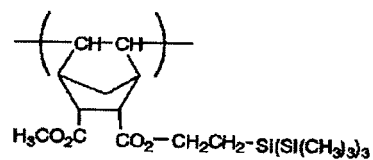
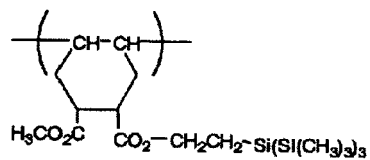
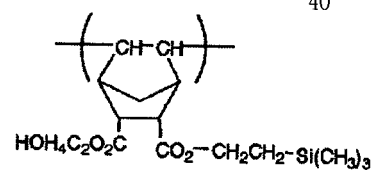
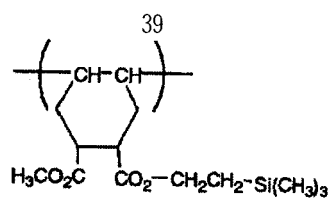
基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基である。トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、中でも最も好ましいのはメチル基である。トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。

【0087】上記一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0088】

【化36】





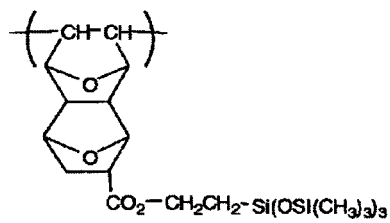
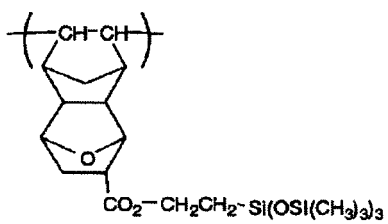
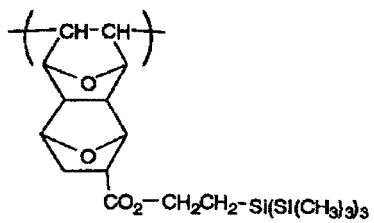
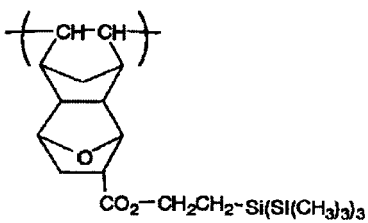
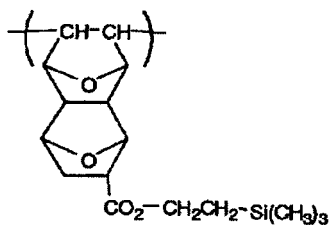
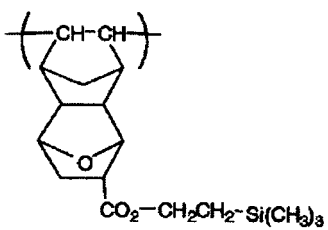
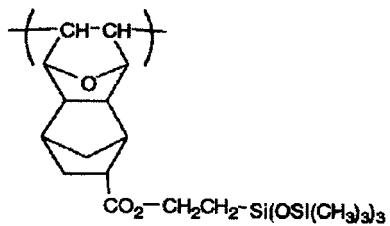
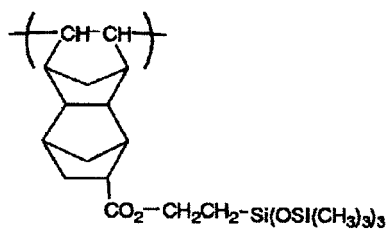
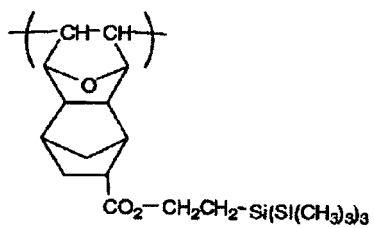
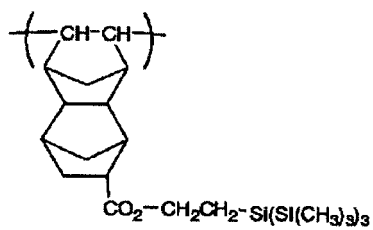
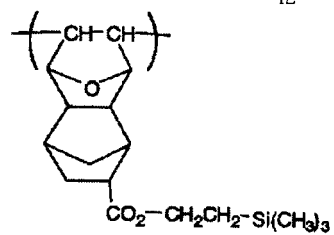
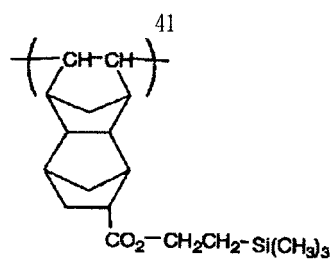
【0089】

【化37】

(22)

特開2001-125272

42



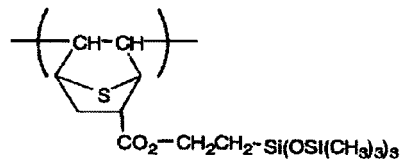
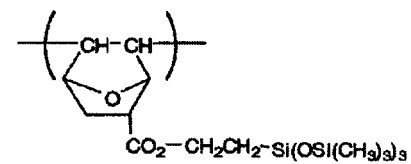
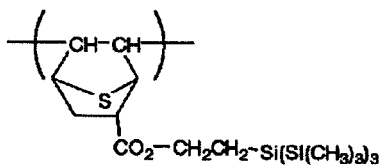
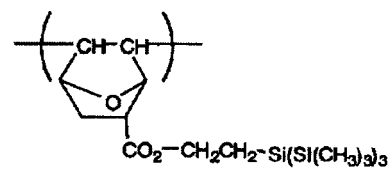
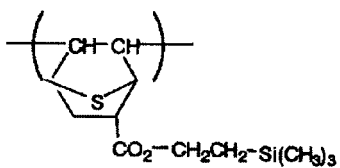
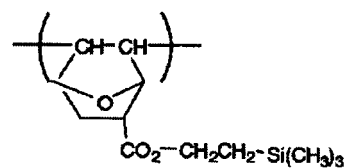
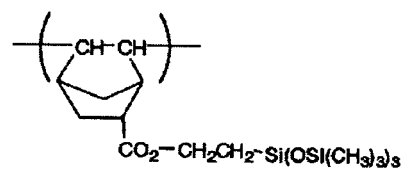
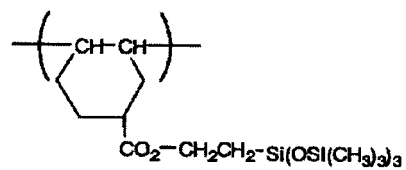
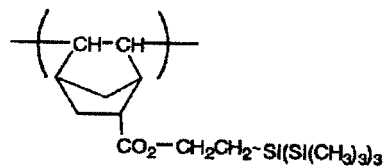
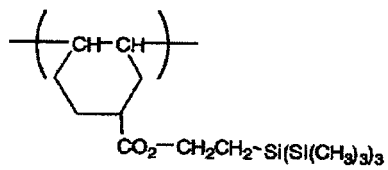
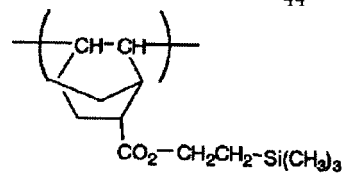
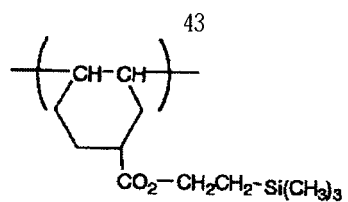
【0090】

【化38】

(23)

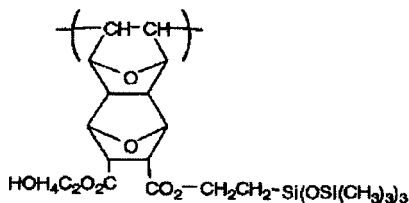
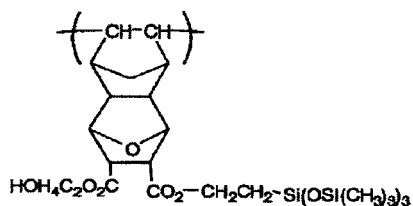
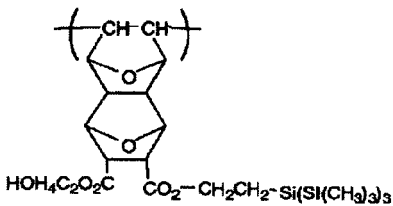
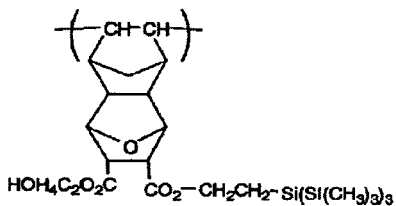
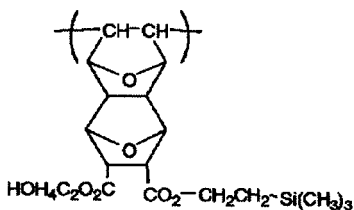
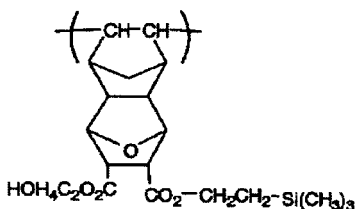
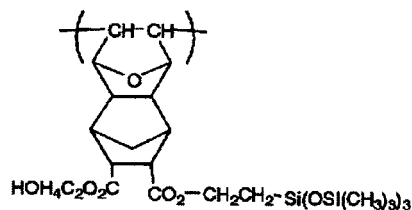
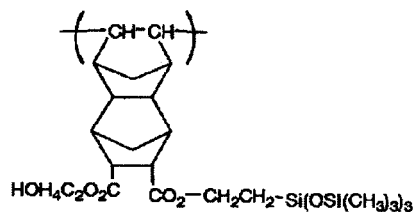
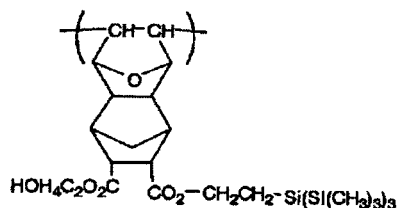
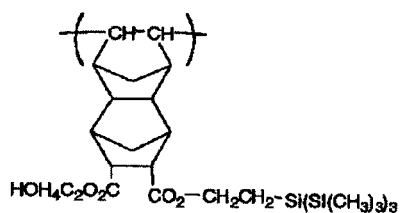
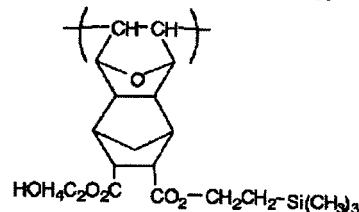
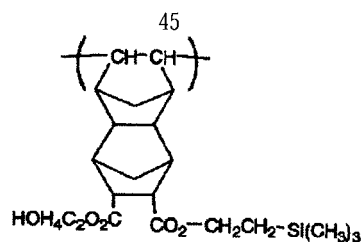
特開2001-125272

44



【0091】

【化39】



【0092】一方、上記一般式 (IIa)、(IIb)において、Zは酸素原子または-N(R<sup>3</sup>)-を表す。ここでR<sup>3</sup>は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは-O-SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>はアルキル基、トリハロメチル基を表す。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のアルキル基は、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、

エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。

【0093】X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NH-SO<sub>2</sub>-を表す。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に単結合または2価の連結基を表す。ここで2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、

エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりからなる群から選択される単独又は2つ以上の組み合わせが挙げられる。このうち、置換アルキレン基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。

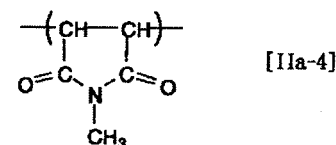
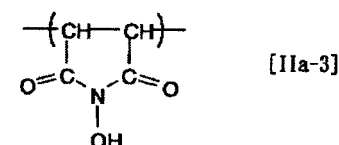
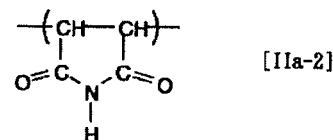
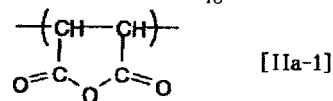
【0094】 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CONH-R^6$ 、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基または置換されていても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。 $R^5$ は置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良い環状炭化水素基（環を形成する結合中にエステル基またはカルボニル基を有していても良い）を表す。 $R^6$ は置換基を有していても良いアルキル基を表す。ここで置換されていてもよい置換基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子が好ましい。

【0095】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基である。 $R^1$ 、 $R^2$ のアルコキシ基としては炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基である。

【0096】上記一般式(IIa)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

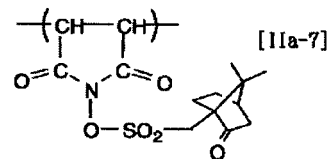
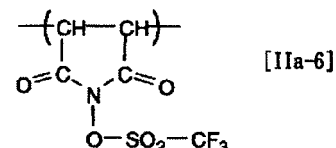
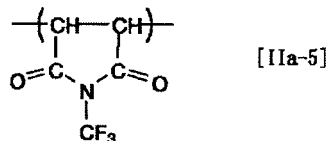
【0097】

【化40】



【0098】

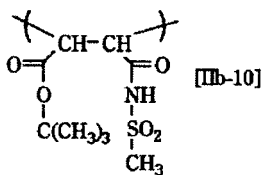
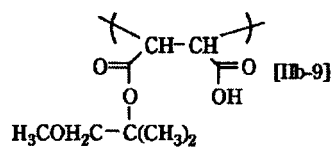
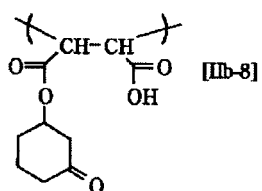
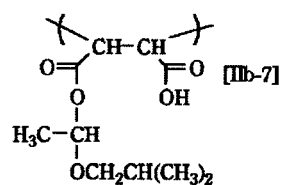
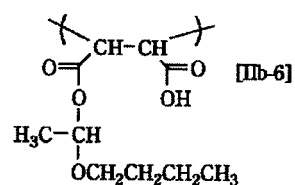
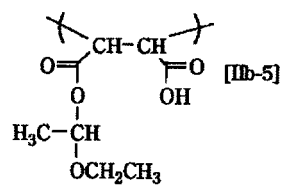
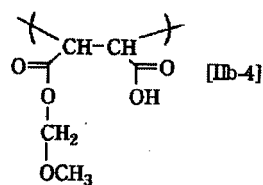
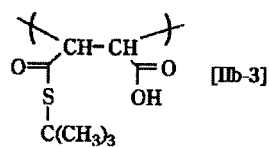
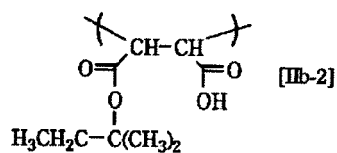
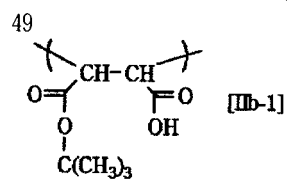
【化41】

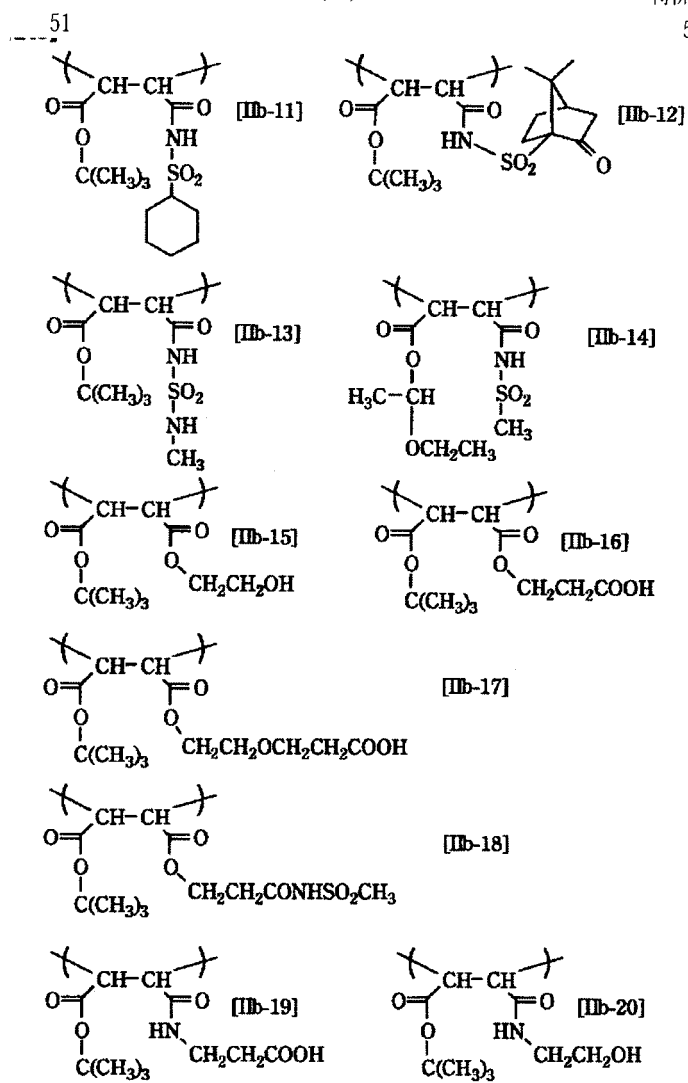


【0099】上記一般式(IIb)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0100】

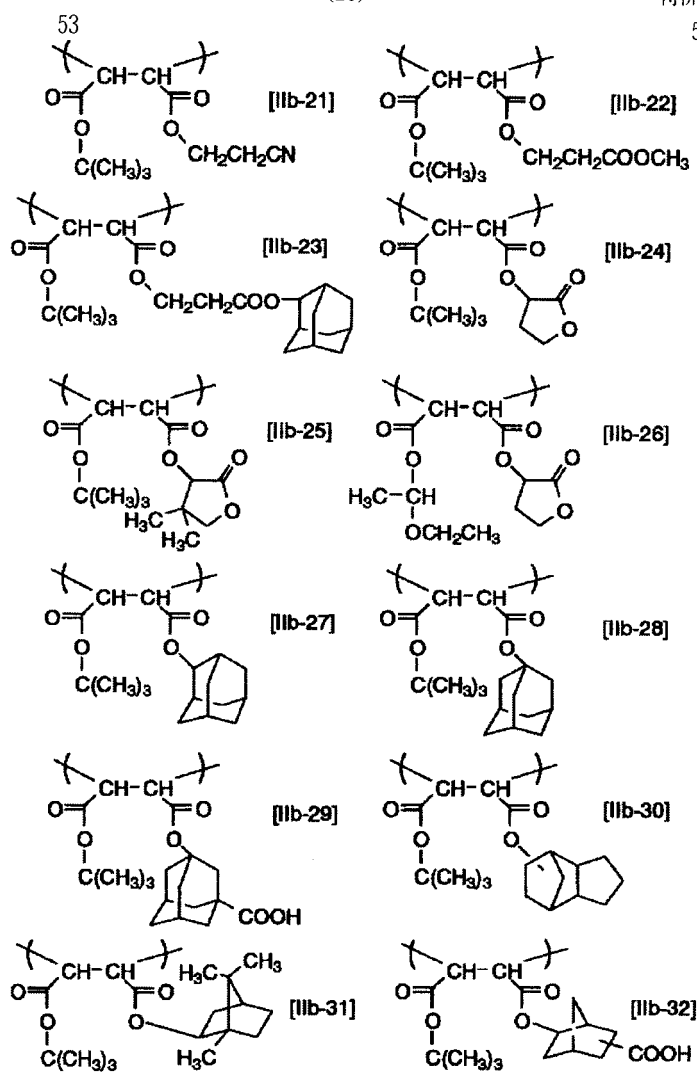
【化42】





【0102】

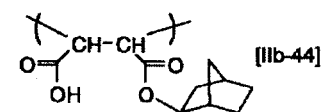
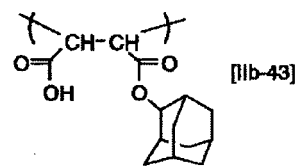
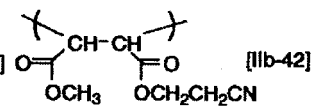
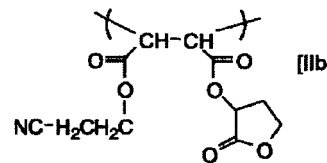
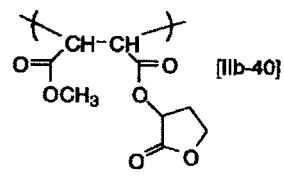
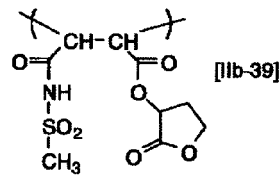
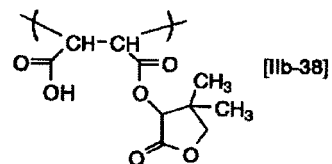
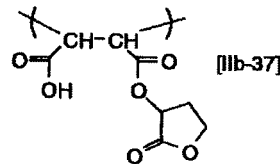
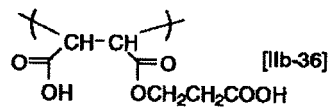
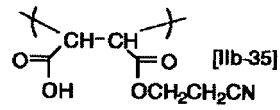
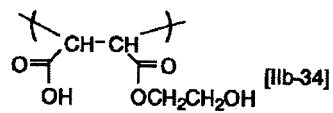
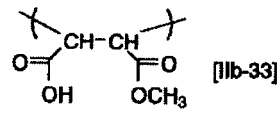
【化44】



【0103】

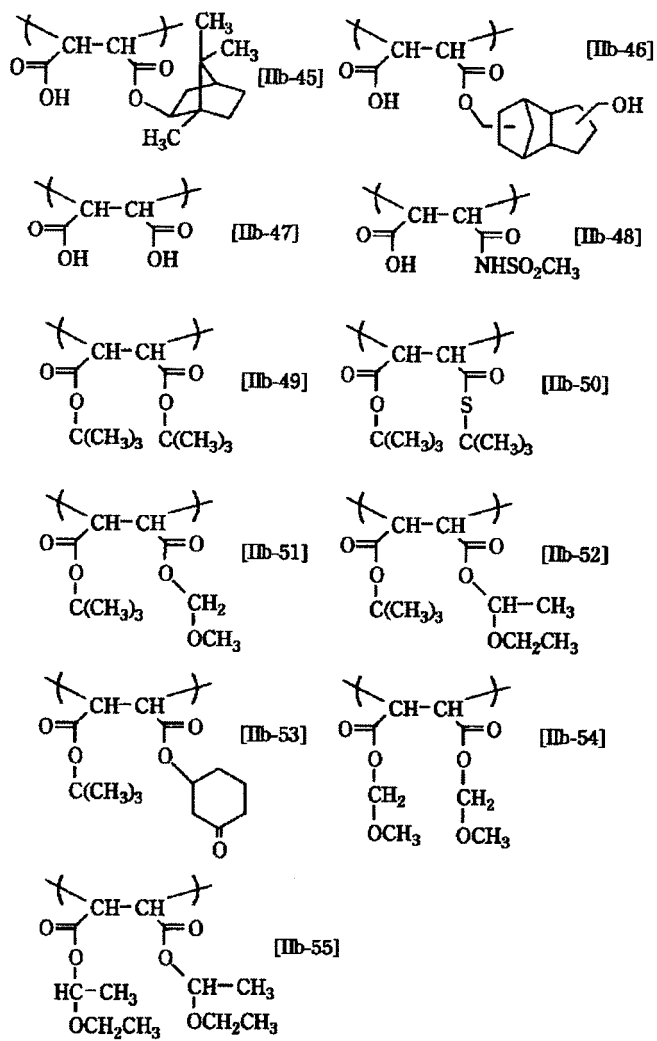
【化45】

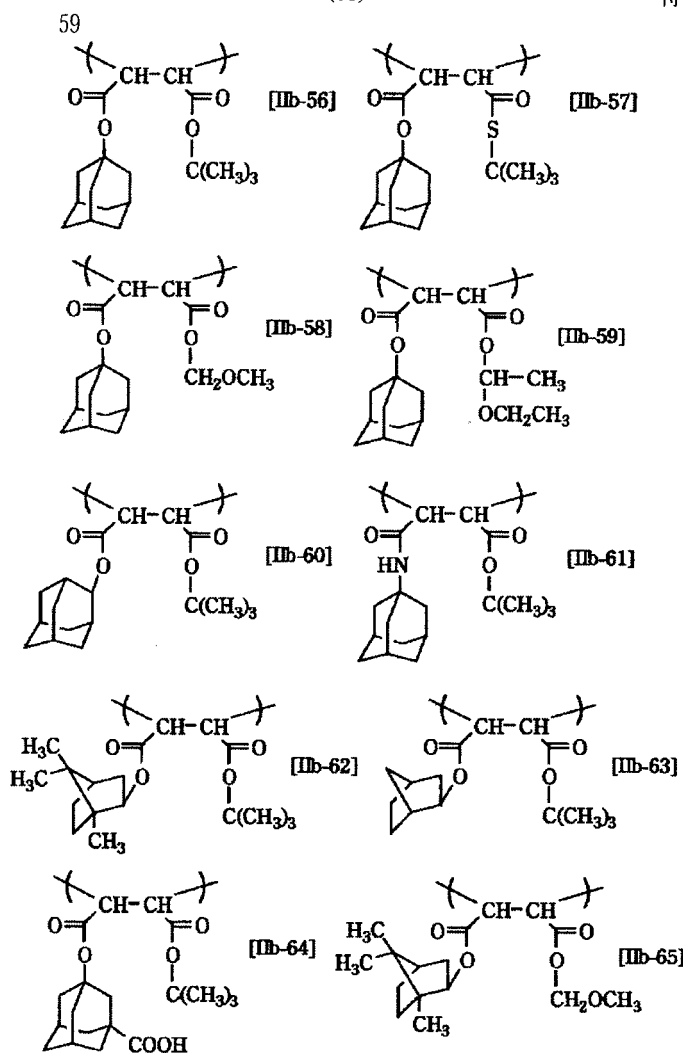




【0104】

【化46】





【0106】更に、上記一般式 (III) における $M^2$ は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していても良い脂環式構造を形成するための原子団を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子または置換基を有していても良いアルキル基を表す。

【0107】上記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。上記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

【0108】上記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキ

シ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0109】上記 $M^2$ の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していても良い脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも5~8員環の単環式、もしくは有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環構造を形成するための原子団が好ましい。

【0110】有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すものが挙げられる。

【0111】

【化48】

(32)

特開2001-125272

61

62



(1)



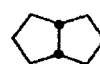
(2)



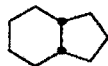
(3)



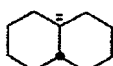
(4)



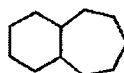
(5)



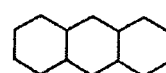
(6)



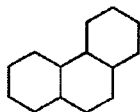
(7)



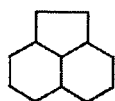
(8)



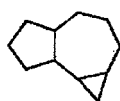
(9)



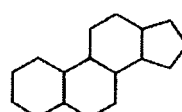
(10)



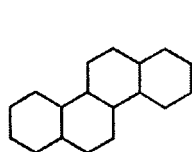
(11)



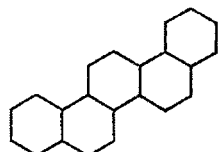
(12)



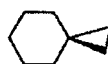
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



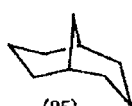
(22)



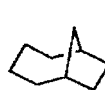
(23)



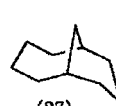
(24)



(25)



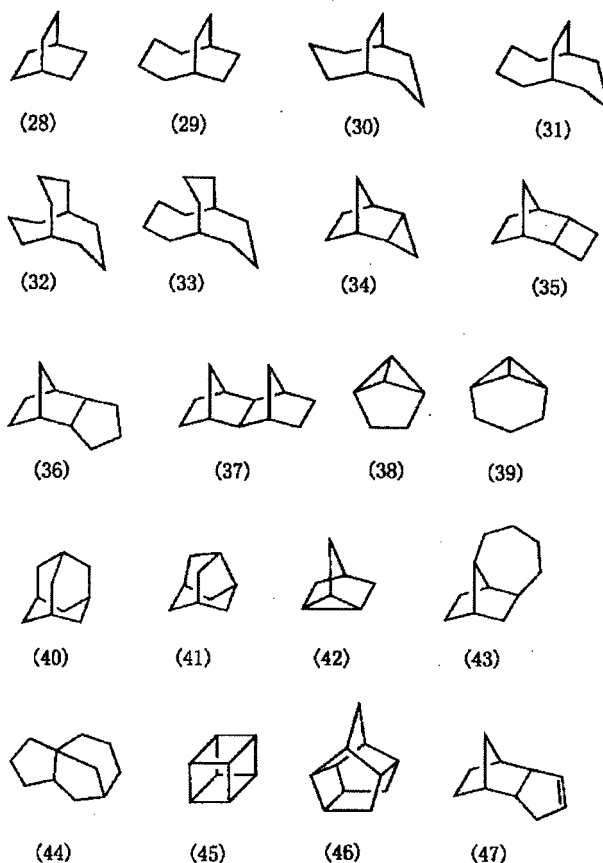
(26)



(27)

【0112】

【化49】



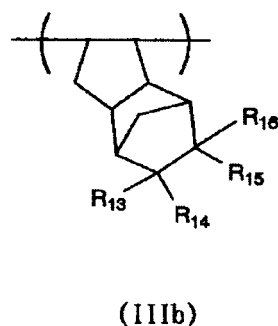
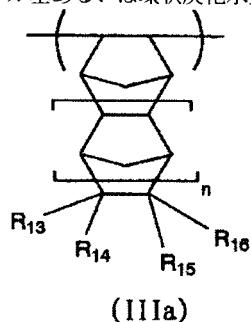
【0113】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していても良い。その様な置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ （このRはアルキル基または環状炭化水素基を示す）、酸の作用により分解する基、 $-\text{CO}-\text{X}-\text{A}-\text{R}$ （ここでX、A、Rはそれぞれ(IIb)の $\text{X}'$ 、 $\text{A}'$ 、 $\text{R}'$ と同じ）、または置換基を有していても良いアルキル基あるいは環状炭化水素基\*

\*が挙げられる。

【0114】上記有橋式の脂環式炭化水素基を有する繰り返し単位の中でも、下記構造のものがさらに好ましい。

【0115】

【化50】



【0116】式(IIIa)、(IIIb)中： $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ （ $\text{R}_5$ は前記のものと同義である。）、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{18}$ のう

ち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $n$ は0又は1を表す。ここで、X、Aは、各々前記と同義である。 $\text{R}_{17}$ は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ （ $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ は、各々前記のものと同義である）又は前記の $-\text{Y}$ 基

を表す。

【0117】上記一般式(IIa)あるいは(IIb)において、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$  ( $R_5$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記一般式(I)における同様の-Y基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 $n$ は0又は1を表す。 $X$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。 $R_{17}$ は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$  ( $R_5$ 、 $R_6$ は前記と同義である)又は上記一般式(1a)の-Y基を表す。 $A$ は、単結合または2価の連結基を表す。

【0118】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_2$ に含まれてもよいし、一般式(II)の $Z_1$ の置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1\text{R}_0$ で表される。ここで、 $R_0$ としては、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-( $\gamma$ -ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げることができる。 $X_1$ は、上記 $X$ と同義である。

【0119】上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0120】上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、 $t$ -ブチル基である。

【0121】上記 $R_{13} \sim R_{16}$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であ

り、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。上記 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5~12の環が挙げられる。

【0122】上記 $R_{17}$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0123】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

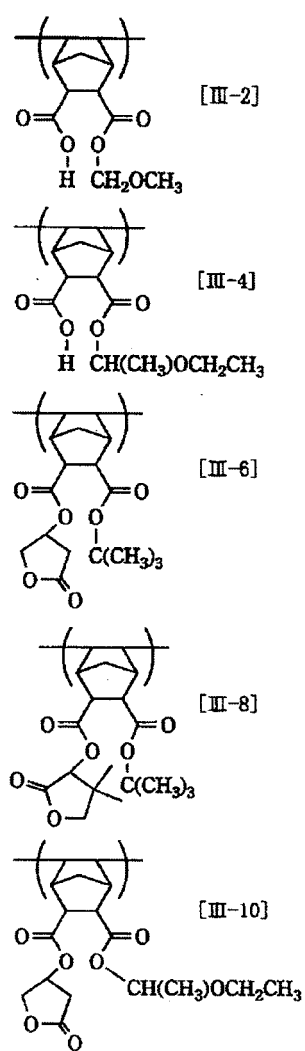
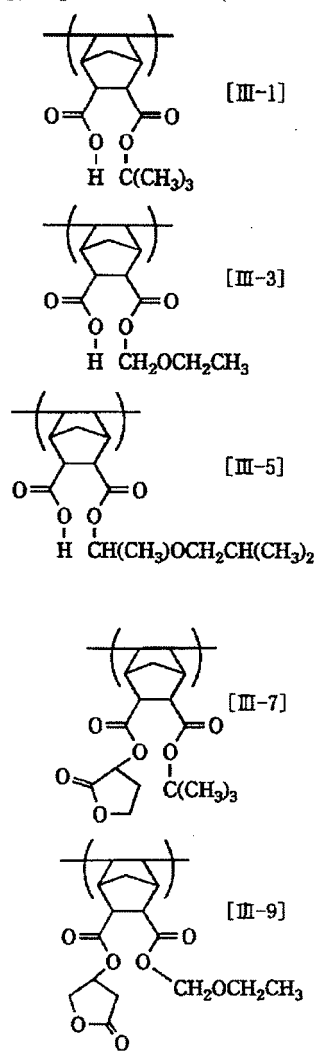
【0124】上記 $A$ の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりなる群から選択される単独又は2つ以上の組み合わせが挙げられる。このうち、置換アルキレン基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~6のアルコキシ基が挙げられる。

【0125】上記一般式(IIa)あるいは一般式(IIIb)における $R_{13} \sim R_{16}$ の各種置換基は、上記一般式(I)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 $Z$ の置換基ともなるものである。

【0126】上記一般式(IIa)あるいは一般式(IIIb)で表される繰り返し単位の具体例として次の[III-1]~[III-166]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0127】

【化51】

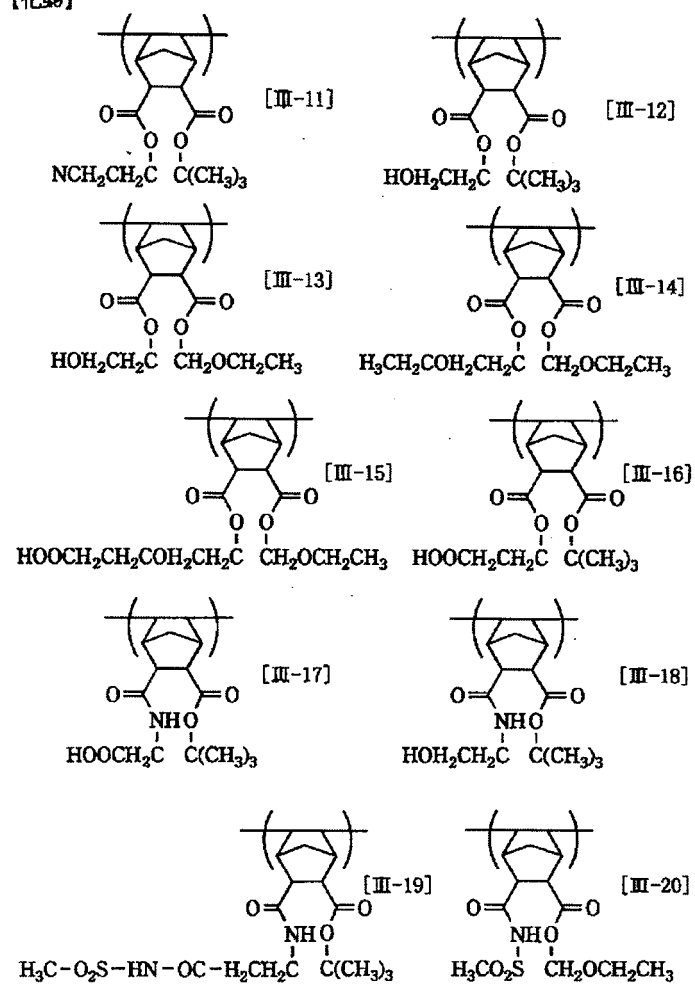


【0128】

【化52】

69  
【化53】

70



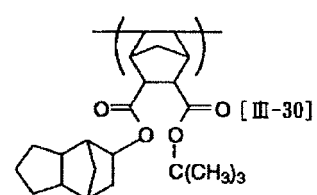
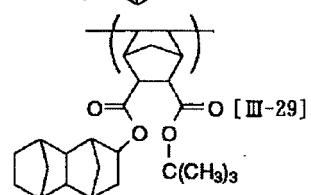
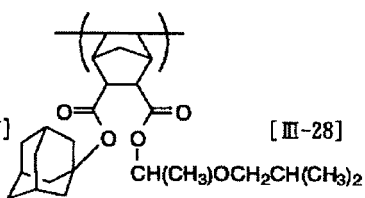
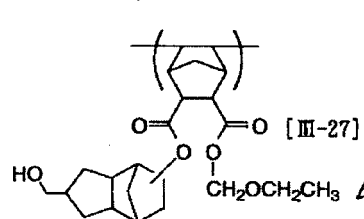
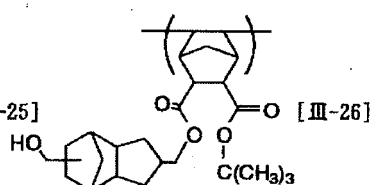
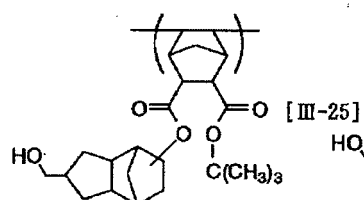
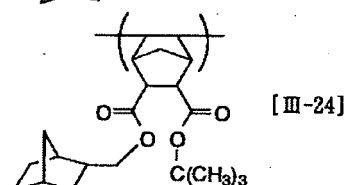
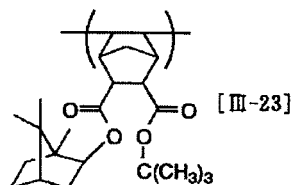
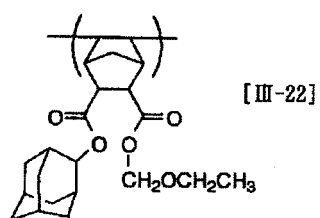
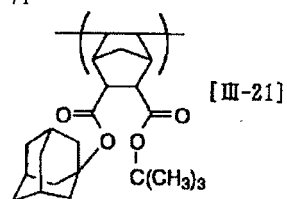
【0129】

【化53】



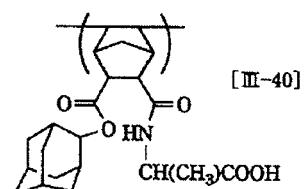
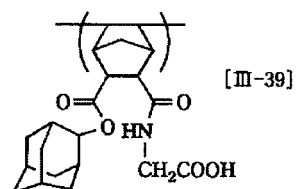
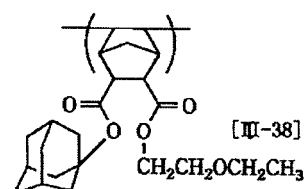
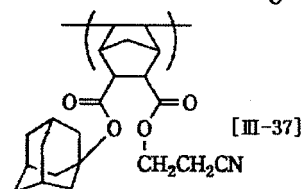
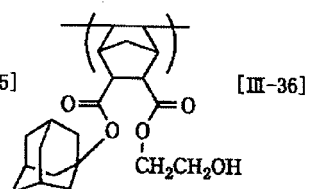
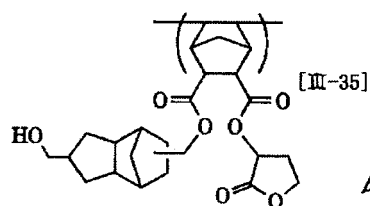
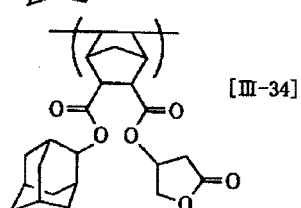
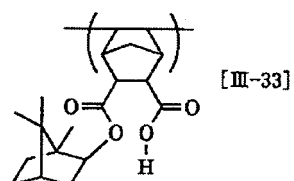
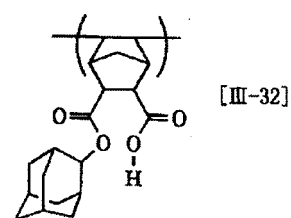
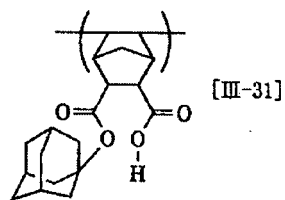
71

72



【0130】

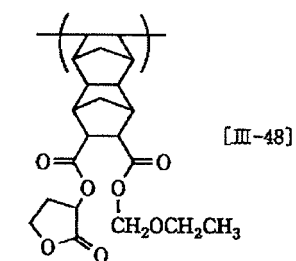
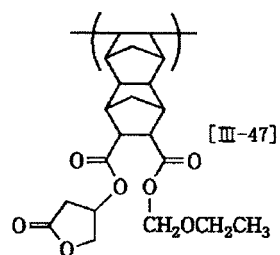
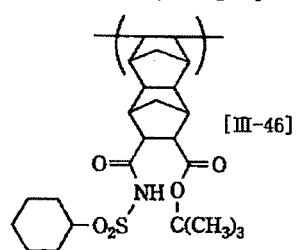
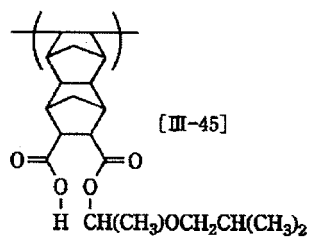
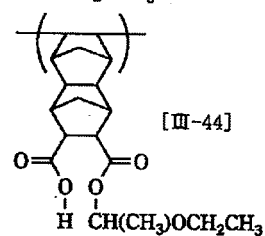
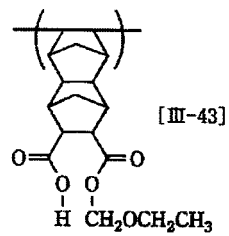
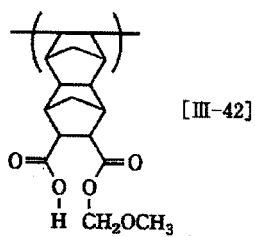
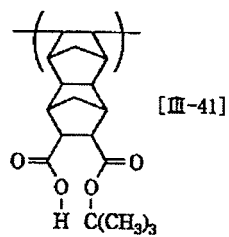
【化54】



【0131】

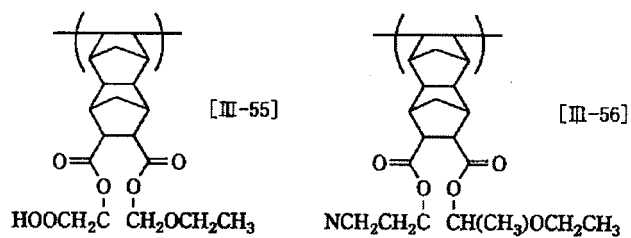
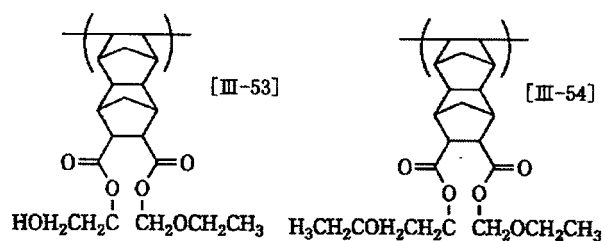
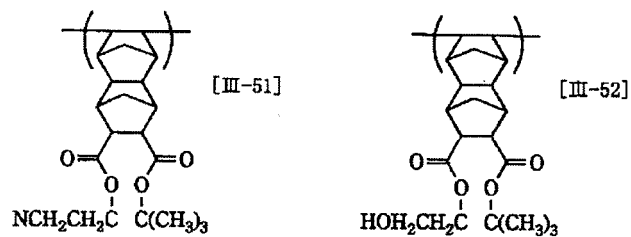
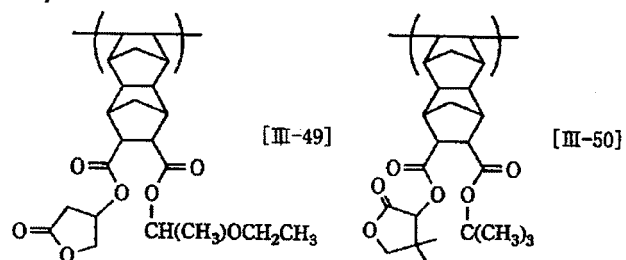
【化55】

75

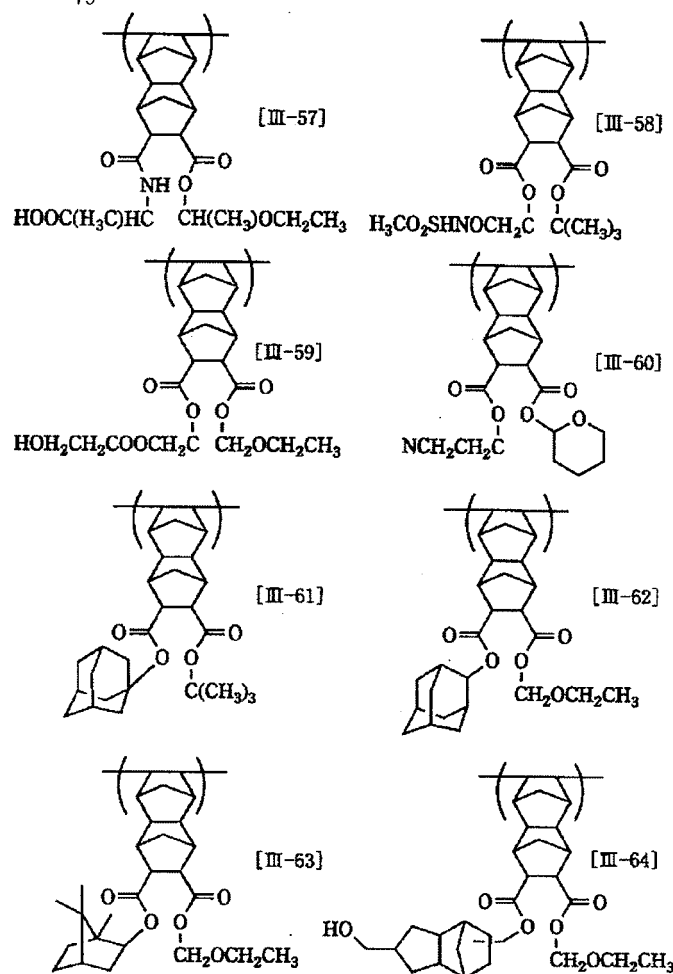


【0132】

【化56】

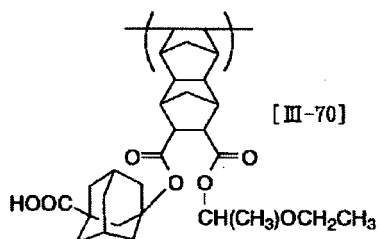
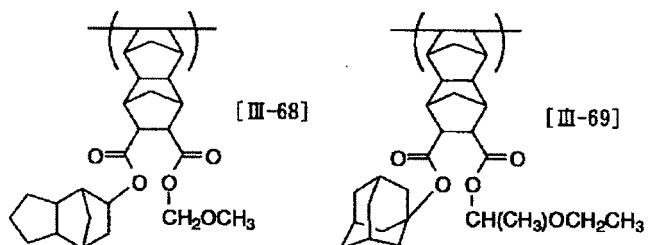
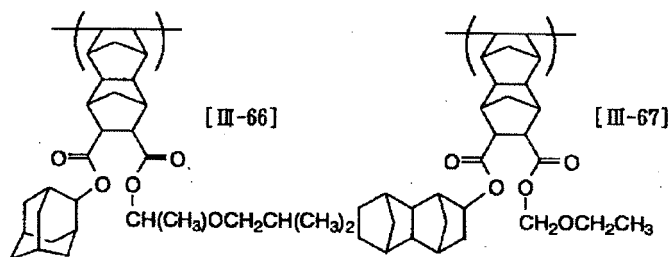
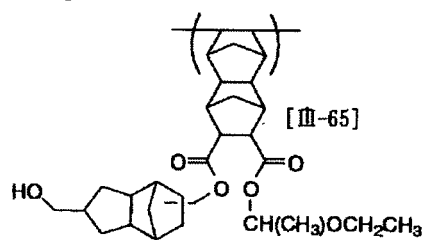


79



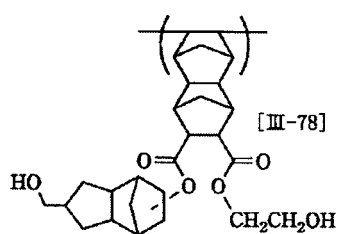
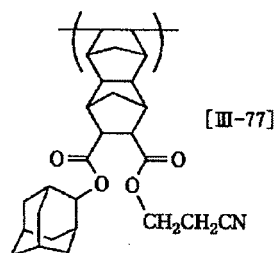
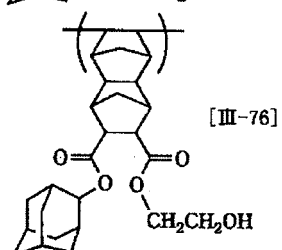
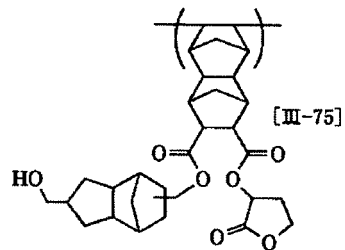
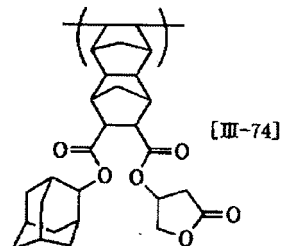
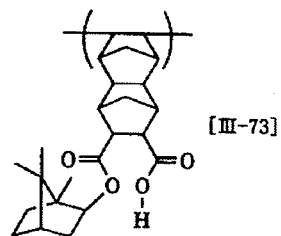
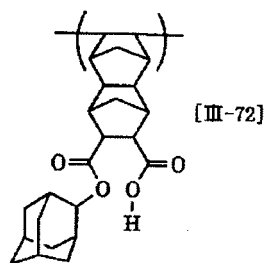
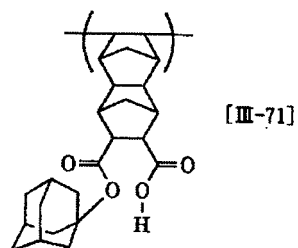
【0134】

30 【化58】



【0135】

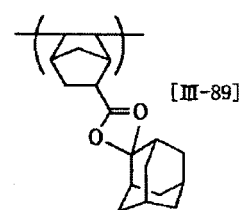
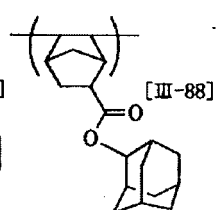
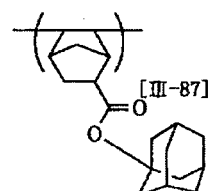
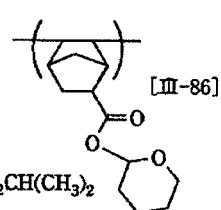
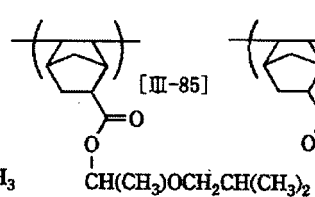
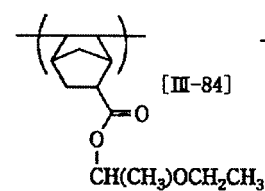
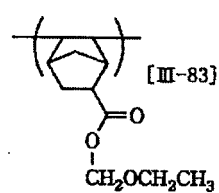
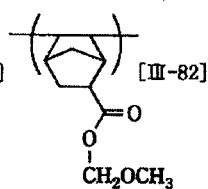
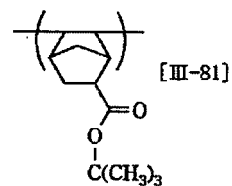
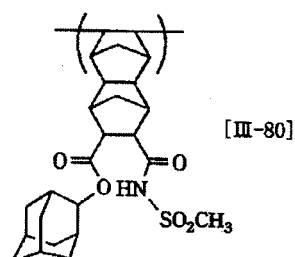
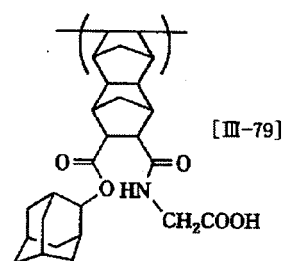
【化59】



【0136】

【化60】

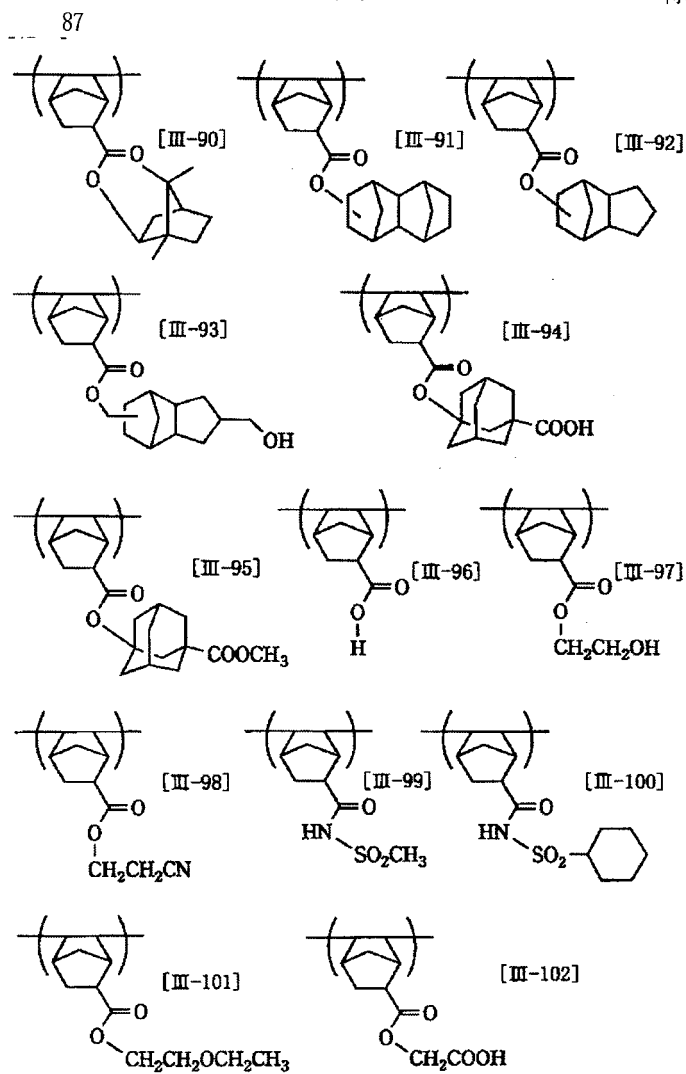
85



【0137】

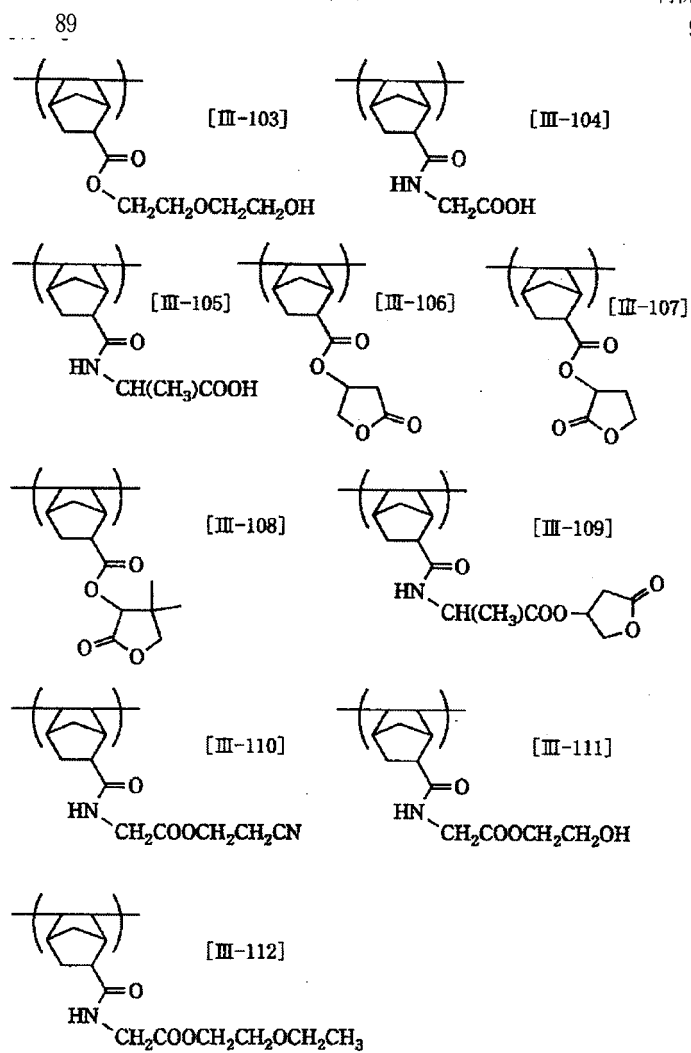
【化61】





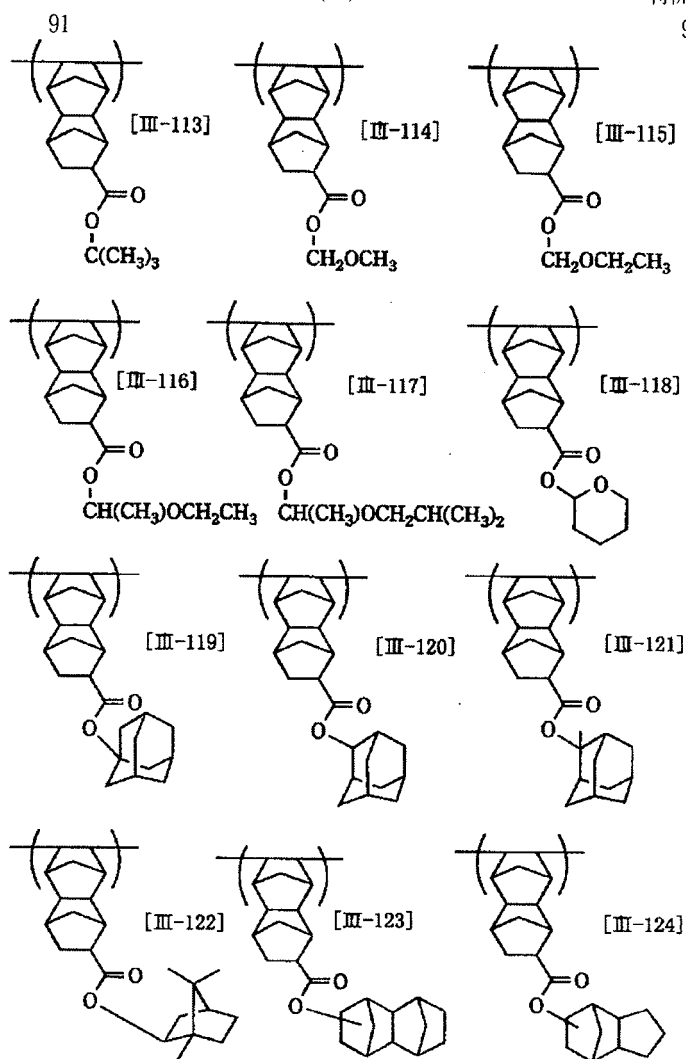
【0138】

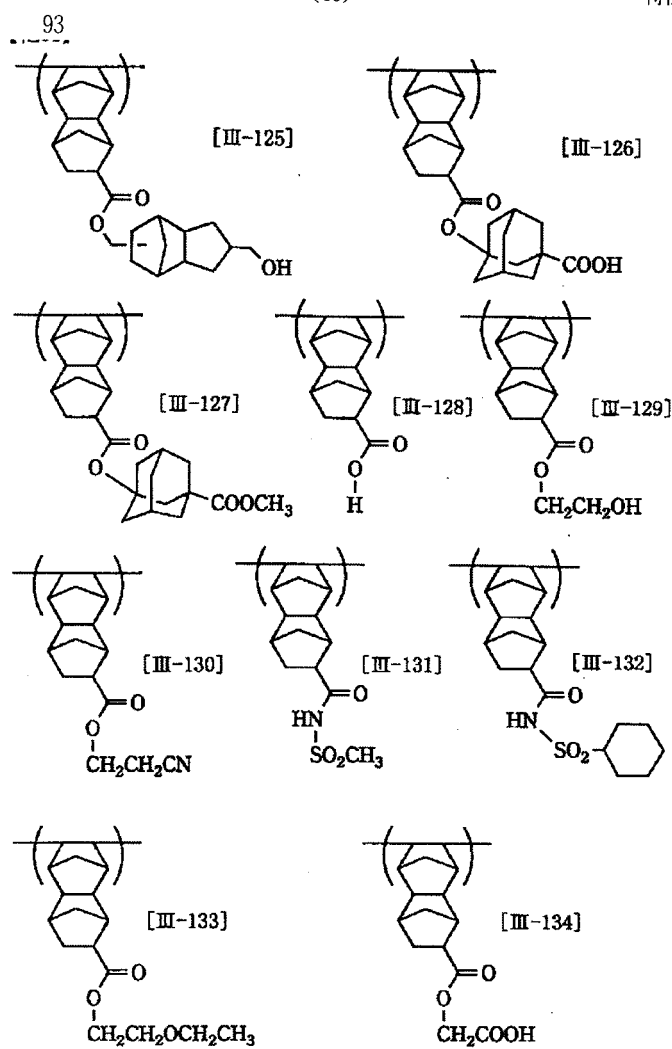
【化62】



【0139】

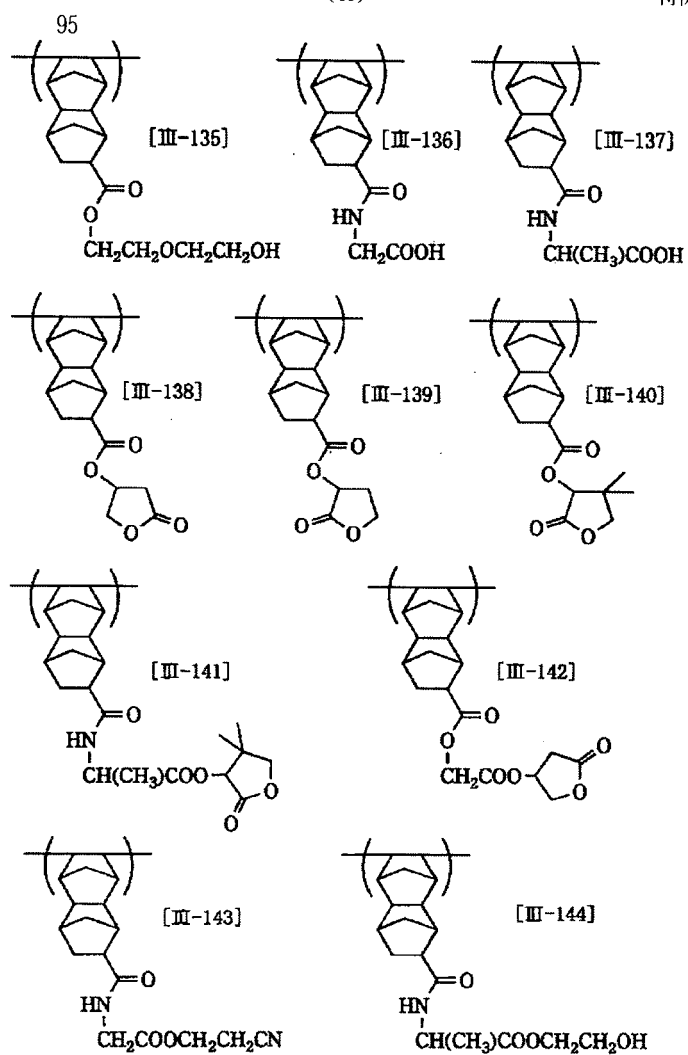
【化63】





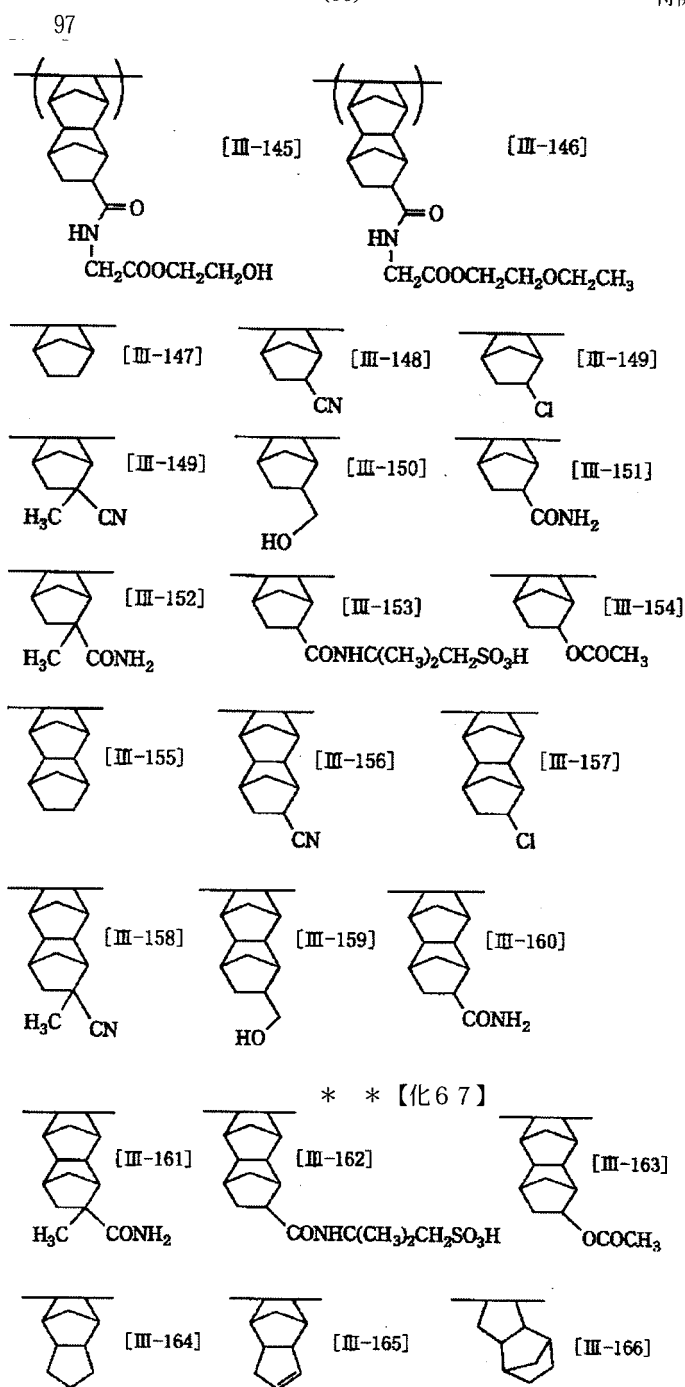
【0141】

【化65】



【0142】

【化66】

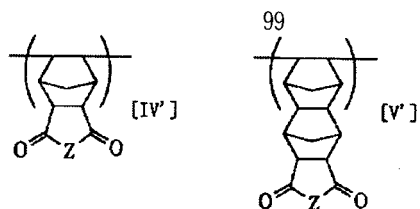


【0144】本発明に係る樹脂は、一般式（I）で表される繰り返し単位と、一般式（IIa）及び一般式（IIb）で表される繰り返し単位のうちの少なくともいずれかの繰り返し単位と、更に必要に応じて一般式（III）で表される繰り返し単位とを、それぞれ1種あるいは複数種を含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることができる。

【0145】更に好ましい共重成分としては、下記一般式（IV'）、（V'）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0146】

【化68】

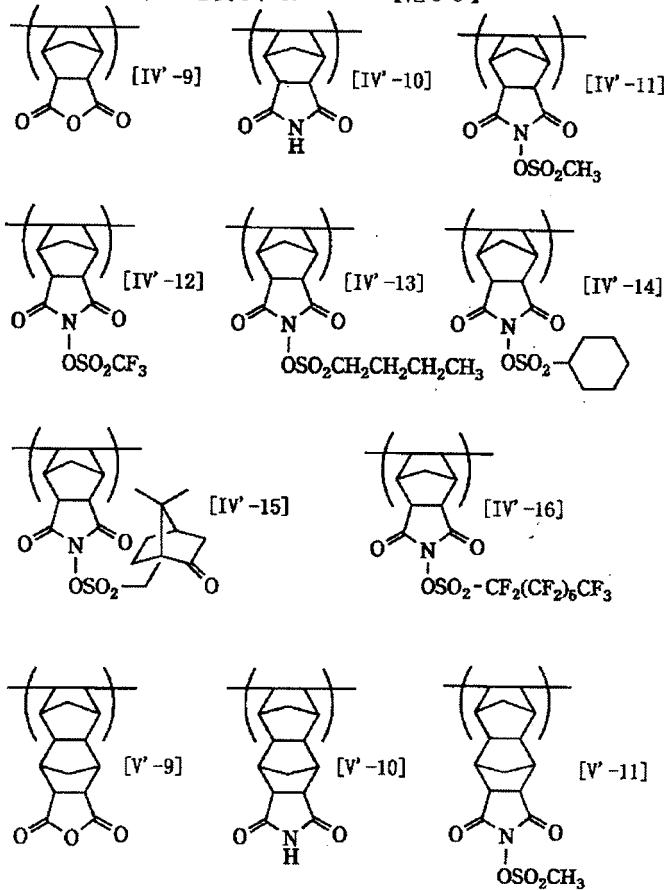


\*<sub>50</sub> も前記と同様の(置換)アルキル基、(置換)環状炭化水素基を意味を有する。上記一般式(IV')、(V')で表される繰り返し単位的具体例として次の[IV'-9]~[IV'-16]、[V'-9]~[V'-16]が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

【0147】ここで式中、Zは酸素原子、-NH-、-N(-R<sub>50</sub>)-、-N(-OSO<sub>2</sub>R<sub>50</sub>)-を表し、R \*

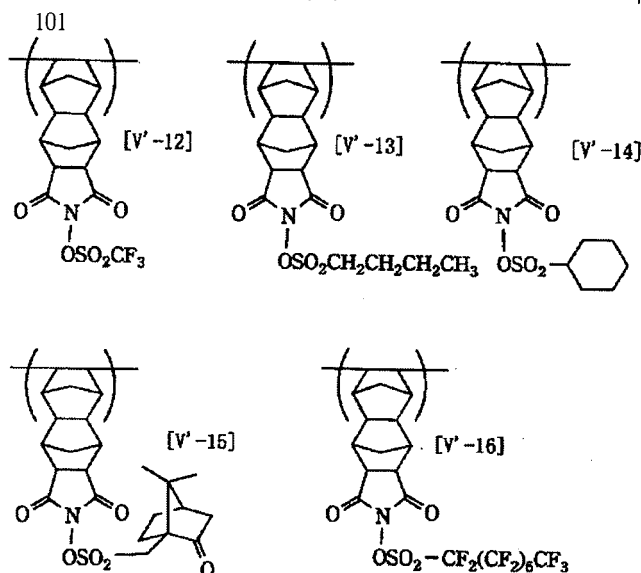
【0148】

【化69】



【0149】

【化70】



【0150】本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰り返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に

(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性(ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0151】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）；

【0152】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）；

【0153】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど：

【0154】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0155】アリル化合物、例えばアリルエステル類  
(例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステア



リン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0156】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチルー2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど);

【0157】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニルーβ-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど;

【0158】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0159】本発明の少なくとも一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(IIa)、(IIb)で表される少なくともいずれかの繰り返し単位を含有する酸分解性ポリマーにおいて、一般式(I)で表される繰り返し単位、ならびに繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、所望のレジストの酸素プラズマエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明の高分子化合物(A)における、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。また繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、10~90モル%であり、好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは25~50モル%である。

【0160】本発明の少なくとも一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(IIa)、(IIb)で表される少なくともいずれかの繰り返し単位にさらに一般式(IIc)で表される繰り返し単位を含有する酸分解性ポリマーにおいても、上記と同様な観点から、その繰り返し単位の含有量を適宜設定することができる。一般的に、本

発明の高分子化合物(B)における、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。また繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、5~50モル%であり、好ましくは10~40モル%である。繰り返し単位(III)の含有量は、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。

【0161】本発明に係る樹脂は、一般式(II)で表される繰り返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体を共重合し、重合触媒の存在下に共重合し、得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換する方法によっても合成することができる。

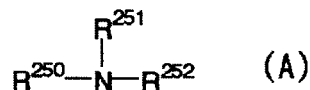
【0162】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0163】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0164】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、有機塩基性化合物((D)成分)を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0165】

【化71】

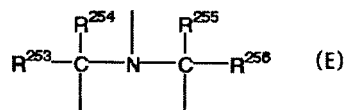
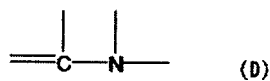
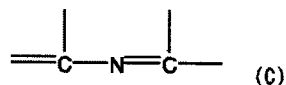
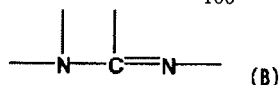


【0166】ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$  および  $R^{252}$  は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $R^{251}$  と  $R^{252}$  は互いに結合して環を形成してもよい。

【0167】

【化72】

105



【0168】(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$  および  $R^{256}$  は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0169】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0170】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-

106

アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0171】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、リダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

【0172】中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0173】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0174】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物は、フッ素系、シリコン系及びノニオン系から選択される少なくとも1つの界面活性剤((E)成分)を含有することが好ましい。本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られるばかり

でなく、線幅再現性にも優れるようになる。

【0175】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0176】上記他の界面活性剤としては、具体的に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0177】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0178】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤((C)成分)としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリ

コールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のビルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれる少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0179】好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減される事からプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキルエステル類それぞれから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。

【0180】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0181】本発明のこのような遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 $\mu$ mが好ましい。上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー(193nm)が好ましい。

【0182】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン

等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

# 【0183】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

# 【0184】合成例(1) (樹脂(1)の合成)

トリス(トリメチルシリル)-2-ヒドロキシエチルシラン29.1gを乾燥THF200mlに加え、そこへ4-ジメチルアミノピリジン11.2gを添加した。反応液を0℃に冷却した後、そこへ1-ノルボルネン-4-カルボン酸クロリド13.7gを1時間かけて滴下した。反応液を室温にもどしながらさらに5時間反応させた。反応液を減圧下、濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、環状オレフィンモノマーを得た。

\*

【0185】この環状オレフィンモノマー19.6gに無水マレイン酸9.8gおよびアクリル酸メチル4.3gをTHFに溶解させ、固形分50%の溶液を調整した。これを3つ口フラスコに仕込み、窒素気流か60℃に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬(株)製開始剤V-60を5mol%加え反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥して、樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で5600であった。

【0186】上記と同様な方法で樹脂(2)～(8)を得た。上記樹脂(1)～(8)の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を表1に示す。

# 【0187】

# 【表1】

表1

	繰り返し単位 (I)	繰り返し単位 (IIa)又は(IIb)	繰り返し単位 (III)	その他の共重合成分 の繰り返し単位	Mw
樹脂(1)	25	50		25	5700
樹脂(2)	30	40		30	4500
樹脂(3)	50	40/10			6400
樹脂(4)	30	50	20		6500
樹脂(5)	35	50	15		2200
樹脂(6)	40	50	10		5600
樹脂(7)	35	50/15			7200
樹脂(8)	35	40	25		4300

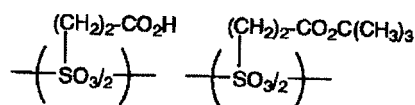
# 【0188】

# 【化73】



較例に用いた樹脂 R 1 は、下記構造のものである。

【化7 4】



この化合物は、特開平8-160623号記載の方法により合成した。

【0191】また、界面活性剤としては、  
W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）  
W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）  
W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）  
W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを表す。

#### 【0192】実施例1

酸分解性ポリマー成分として樹脂(1)を2g、露光により酸を発生する化合物成分として、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート0.12gおよびDBU0.012gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.2gに溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過した。シリコンウエハーにFHi-028Dレジスト（フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト）をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したシリコン含有レジストを塗布、90℃、90秒ベークして0.20μmの膜厚で塗

設した。  
【0193】こうして得られたウエハーをArFステッパーに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド現像液（2.38%）で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、感度30mJ/cm<sup>2</sup>で0.12

μmのライン/スペースが解像していた。断面の矩形性は評価Aであった。

10 【0194】なお、断面の矩形性は次のようにして3段階評価にて比較した。すなわち、基板とレジストパターンの側壁との角度を測定し、80°以上90°以下をA評価、70°以上80°未満のものをB評価、70°未満のものをC評価とした。さらに上記ウエハーをアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、エッチングガスを酸素とし、圧力20ミリトル、印加パワー100mW/cm<sup>2</sup>の条件で15分間エッチング処理した。その結果を走査型電子顕微鏡で観察した。0.12μmパターンの寸法シフトは0.005μmであった。

【0195】（評価試験）得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（193nm）で露光した。露光後の加熱処理を140℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

#### 【0196】実施例2～8

30 実施例1における酸分解性ポリシロキサン、酸発生剤の代わりに、それぞれ表2に示した酸分解性ポリシロキサン、酸発生剤を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトレジストを調整し、実施例1と同様に露光、現像、エッチング処理を行った。得られた性能について表3に纏めた。

#### 【0197】

#### 【表2】

表2

例	酸分解性樹脂	酸発生剤	溶剤	有機塩基	界面活性剤
実施例					
1	樹脂(1)	PAG4-5	PGMEA	DBU	W-1
2	樹脂(2)	PAG3-5	PGMEA	DBU	W-1
3	樹脂(3)	PAG4-29	PGMEA	TPI	W-2
4	樹脂(4)	PAG4-6	EL	DBU	W-3
5	樹脂(5)	PAG3-29	PGMEA	DMAP	W-4
6	樹脂(6)	PAG3-5	PGMEA	TPI	W-1
7	樹脂(7)	PAG4-7	EL	DBU	W-1
8	樹脂(8)	PAG4-26	PGMEA	DBU	W-2
9	樹脂(1)	PAG4-5	PGMEA:EL(8:2)	DBU	W-1
10	樹脂(1)	PAG4-2/PAG4-5(8:2)	PGMEA	DBU	W-1
11	樹脂(1)	PAG4-5	PGMEA	DBU/DMAP(8:2)	W-2
比較例					
R 1	PAG4-5	PGMEA	DBU	W-1	

【0198】

\* \* 【表3】

表3	解像力( $\mu\text{m}$ )	感度( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例1	0.12	18	A	0.004	46
実施例2	0.13	21	A	0.006	59
実施例3	0.12	17	B	0.006	45
実施例4	0.13	18	A	0.004	56
実施例5	0.12	17	A	0.006	64
実施例6	0.12	19	A	0.006	58
実施例7	0.13	15	A	0.004	55
実施例8	0.12	14	A	0.006	51
実施例9	0.13	18	A	0.006	46
実施例10	0.12	29	B	0.004	57
実施例11	0.12	26	B	0.011	94
比較例	0.15	24	C	0.016	95

【0199】

※れ性が良好で現像欠陥が少ない。ポジ型レジスト組成物を提供することである。さらに、酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際にも、寸法シフトが小さい。

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.15  $\mu\text{m}$  以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するフォトリソグラフィレジストを与えることができる。また、現像液への濡

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 F 232/08

C 08 F 232/08

C 08 K 5/00

C 08 K 5/00

C 08 L 35/00

C 08 L 35/00

35/02

35/02

45/00

45/00

G 03 F 7/004

5 0 1

G 03 F 7/004

5 0 1

5 0 3

5 0 3 A

5 0 4

5 0 4

7/075

5 2 1

7/075

5 2 1

H 01 L 21/027

H 01 L 21/30

5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09  
AB15 AB16 AC08 AD03 BE00  
BE07 BE10 CB08 CB10 CB34  
CB41 CC03 CC04 CC20 FA16  
FA41  
4J002 BH001 BH021 CH022 CH052  
EB006 ED027 ED037 EE037  
EH037 EH059 EH157 EL057  
EN048 EP017 EQ016 ER028  
EU026 EU027 EU028 EU036  
EU048 EU078 EU118 EU128  
EU138 EU148 EU186 EU226  
EU238 EV207 EV236 EV296  
FD206 FD207 FD312 FD319  
GP03  
4J100 AJ09Q AK32Q AL34Q AL36Q  
AL39Q AL41Q AM32R AM39Q  
AM43Q AM45Q AM47Q AR05P  
AR09P AR11P AR11R BA02P  
BA03P BA03Q BA04Q BA04R  
BA05Q BA06Q BA11Q BA11R  
BA12Q BA15P BA15Q BA15R  
BA16P BA16Q BA16R BA20P  
BA20Q BA34Q BA34R BA40Q  
BA40R BA51P BA56Q BA58Q  
BA58R BA59Q BA72P BA76P  
BA80P BB18Q BC04Q BC08Q  
BC08R BC09Q BC12Q BC12R  
BC53Q BC53R CA04 CA05  
JA38



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-125272

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
 C08F222/06  
 C08F222/12  
 C08F222/40  
 C08F232/04  
 C08F232/08  
 C08K 5/00  
 C08L 35/00  
 C08L 35/02  
 C08L 45/00  
 G03F 7/004  
 G03F 7/075  
 H01L 21/027

(21)Application number : 11-307317

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI

## (54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a positive type resist composition having high sensitivity and high resolving power, giving a rectangular photoresist, having good wettability with a developing solution, nearly free from development defects and ensuring a slight dimensional shift in pattern transfer to a lower layer in an oxygen plasma etching step.

**SOLUTION:** The positive type photoresist composition uses an acid decomposable polymer containing repeating units of formula I [where M1 is an atomic group for forming an alicyclic structure; (n) is 1 or 2; L is a single bond or a (n+1)-valent combining group; and R', R'' and R''' are each an alkyl, phenyl, trialkylsilyl or trialkylsilyloxy] and repeating units of formula IIa and/or formula IIb [where Z is -O- or -N(R3)-; X1 and X2 are each -O-, -S-, -NH- or -NHSO2-, A1 and A2 are each a single bond or a divalent combining group and R1 and R2 are each H, cyano, hydroxyl, -COOH, -COOR5, -CO-NH-R6, alkyl, alkoxy or a cyclic hydrocarbon].

